И. ШУМАХЕР

ПЕРХЛОРАТЫ

СВОЙСТВА, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

И. ШУМАХЕР

ПЕРХЛОРАТЫ
СВОЙСТВА, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

Перевод с английского
под редакцией *Л. С. Генина*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва · 1963

PERCHLORATES

Their

Properties, Manufacture and Uses

Edited by

JOSEPH C. SCHUMACHER

REINHOLD PUBLISHING CORPORATION
NEW YORK · 1960
CHAPMAN & HALL, LTD., LONDON

Перевод с английского
Л. С. Генина, Н. Б. Неймарк и М. И. Пасманик

Книга представляет собой монографию, в которой описаны методы производства хлорной кислоты и перхлоратов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, рассмотрены их свойства, методы анализа, области применения. Уделено большое внимание технике безопасности при обращении с названными соединениями.

Книга предназначена для работников научно-исследовательских институтов, инженеров и техников, связанных с производством или применением хлорной кислоты и перхлоратов.

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора 7
Из предисловия редактора американского издания 8
Введение. 9

Глава I. **Исторический очерк**

Хронология 18
Литература 21

Глава II. **Хлорная кислота**

Безводная хлорная кислота 23
Получение и физические свойства 23
Реакции 23
Гидраты хлорной кислоты 25
Водные растворы хлорной кислоты 28
Физические свойства 28
Реакции 35
Другие системы, содержащие хлорную кислоту 36
Система хлорная кислота—уксусная кислота 37
Система хлорная кислота—монохлоруксусная кислота 38
Система хлорная кислота—дихлоруксусная кислота 38
Система хлорная кислота—трихлоруксусная кислота 39
Система хлорная кислота—серная кислота 40
Диссоциация в некоторых неводных растворителях 40
Литература 41

Глава III. **Перхлораты металлов**

Перхлораты аммония и щелочных металлов 43
Перхлорат аммония 47
Перхлораты щелочных металлов 49
Перхлораты щелочноземельных металлов 54
Перхлораты других металлов 59
Литература 70

Глава IV Различные перхлораты

Неорганические перхлораты . . 76
Гидразин-перхлорат . . 76
Нитрозил перхлорат 77
Нитроний-перхлорат . 77
Перхлорилфторид 78
Фтороний-перхлорат 81
Перхлорат фтора 81
Органические перхлораты 82
Перхлораты аминов 82
Перхлораты диазония 84
Перхлораты оксония и карбония 84
Сложные эфиры . 85
Перхлорат гуанидина . 86
Перхлорил соединения 86
Литература 87

Глава V Производство хлорной кислоты и перхлоратов

Получение хлорной кислоты 90
Возможные методы 90
Процесс Пенета . . 92
Получение перхлоратов . 92
Возможные методы 92
Производство перхлората натрия электрохимическим методом 98
Производство перхлората калия . 107
Производство перхлората аммония 111
Производство других перхлоратов 118
Литература 119

Глава VI Химический анализ хлорной кислоты и перхлоратов

Химический анализ перхлоратов . . . 122
Качественный анализ 122
Количественный анализ 123
Анализ хлорной кислоты и товарных перхлоратов . . 128

Глава VII Применение хлорной кислоты и перхлоратов в аналитической химии

Применение хлорной кислоты 136
Применение перхлоратов 144
Литература к главам VI и VII 146

Глава VIII **Перхлораты как компоненты взрывчатых веществ и ракетного топлива**

Взрывчатые вещества на основе неорганических перхлоратов 151
Взрывчатые вещества на основе органических перхлоратов 156
Перхлораты для снаряжения взрывателей и в пиротехнии 157
Применение перхлоратов в ракетном топливе 158
Литература 170

Глава IX **Различные области применения хлорной кислоты и перхлоратов**

Перхлораты как осушители 173
Хлорная кислота как электролит 177
Хлорная кислота как катализатор 178
Хлорная кислота и перхлораты как растворители органических веществ 181
Перхлораты в фотографии 182
Другие области применения 183
Литература 183

Глава X **Биологическое действие перхлоратов**

Действие перхлоратов на растения 186
Действие перхлоратов на животных 190
Влияние перхлоратов на щитовидную железу 196
Влияние хлорной кислоты 199
Влияние нитроэфира холин перхлората 200
Влияние перхлорилфторида 201
Литература 204

Глава XI **Техника безопасности при работе с хлорной кислотой и перхлоратами**

Хлорная кислота 207
Стабильность хлорной кислоты 210
Обезвоживание водной хлорной кислоты 213
Смеси хлорная кислота-уксусный ангидрид-уксусная кислота 213
Смеси хлорной кислоты с другими веществами . 216
Техника безопасности при работе с хлорной кислотой . 222
Перхлораты . 226
Неорганические перхлораты 228
Органические перхлораты 235
Техника безопасности при работе с перхлоратами 238
Литература . 243

Приложения

Приложение А. Равновесия в водных системах перхлоратов. . . 246
I. Система $NaClO_4$—H_2O 246
II. Система $KClO_4$—H_2O 247
III. Система $LiClO_4$—H_2O 248
IV. Система NH_4ClO_4—H_2O 249
V. Система $NaClO_4$—$KClO_4$—H_2O 249
VI. Система $NaClO_4$—$NaCl$—H_2O 250
VII. Система $NaClO_4$—Na_2SO_4—H_2O 251
VIII. Система $KClO_4$—KCl—H_2O 251
IX. Система $KClO_4$—$NaCl$—H_2O 253
X. Система $NaClO_4$—NH_4ClO_4—H_2O 254
XI. Система NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O 254
XII. Система NH_4ClO_4—NH_4OH—H_2O 255
XIII. Система NH_4ClO_4—$NaCl$—H_2O 256
XIV. Система NH_4ClO_4—$NaHCO_3$—H_2O 257
XV. Система $LiClO_4$—$NaCl$—H_2O 258
XVI. Система Na_2SO_4—NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$—$NaClO_4$—H_2O (при 25 °C) 259
XVII. Система Na_2SO_4—NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$—$NaClO_4$—H_2O (при 60 °C) 260
Литература 260

Приложение Б. Объем производства и потребления перхлоратов 261

Дополнительная литература 263

Предметный указатель 269

ОТ РЕДАКТОРА

За последнее время интерес к перхлоратам очень возрос вследствие применения этих соединений в качестве основных компонентов ракетных топлив новых видов. Так, в США объем производства перхлоратов, начиная с 1958 г., увеличился во много раз.

Вместе с тем в иностранной технической литературе по вполне понятным причинам почти не появляется публикаций, посвященных перхлоратам. Поэтому предлагаемая вниманию читателей книга под редакцией И. Шумахера, выпущенная в США в 1960 г., представляет значительный интерес.

Книга является монографией, обобщающей большой материал, накопленный в данной области науки с момента открытия перхлоратов в 1816 г. В книге приведены весьма ценные и хорошо систематизированные данные по физико-химическим свойствам хлорной кислоты и перхлоратов, методам их получения, методам анализа, технике безопасности при обращении с ними и их хранении; рассмотрены области применения указанных соединений. Несмотря на то, что книга не содержит новых сведений, а данные по производству и применению хлорной кислоты и перхлоратов весьма скудны, она все же окажется полезной для специалистов, занимающихся изучением и получением названных соединений.

При подготовке перевода книги к печати отдельные частные неточности по возможности были устранены или оговорены в примечаниях. В книге использована общепринятая терминология. В конце книги приведен перечень дополнительной литературы—важнейших работ в области перхлоратов, опубликованных в советской и иностранной периодической печати за 1960—1963 гг.

Разделы «Из предисловия редактора американского издания» и «Введение», глава II, часть главы III (разделы «Перхлораты аммония и щелочных металлов» и «Перхлораты щелочноземельных металлов»), глава V, а также Приложения А и Б переведены Л. С. Гениным; главы I, VIII÷X—Н. Б. Неймарк; часть главы III (раздел «Перхлораты других металлов»), главы IV, VI, VII и XI—М. И. Пасманик. Раздел «Дополнительная литература» составлен Л. С. Гениным и М. И. Пасманик.

Л. Генин

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ РЕДАКТОРА АМЕРИКАНСКОГО ИЗДАНИЯ

Цель этой монографии—дать исчерпывающий и критический обзор обширных сведений о перхлоратах, включая хлорную кислоту. Данная работа была начата в 1942 г. в виде попытки собрать полную библиографию для использования ее в программе исследований фирмы «Western Electrochemical Company» (ныне «American Potash and Chemical Corporation»). Книга написана с позиций производственника, заинтересованного прежде всего в нахождении и развитии новых, экономичных и безопасных методов получения и переработки перхлоратов, а также в расширении областей применения этих важных соединений.

Можно надеяться, что издание подобной монографии повысит интерес к перхлоратам и ускорит проведение исследований по их приготовлению и использованию.

Введение написано Ф. Мазерсом, глава I—И. Шумахером, главы II, III и IV подготовлены Р. Стюартом, главы V, VIII, IX и «Приложения»—У. Гейлом, главы VI и VII—Х. Керри, главы X и XI—Т. Левенсом.

И. Шумахер

Лос-Анжелос, Калифорния,
июль 1960 г.

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях специализация необходима во всех областях человеческой деятельности, особенно в химии с ее обширной и все возрастающей массой научных знаний, получаемых путем исследований. Руководства общего характера становятся весьма элементарными по сравнению с объемом располагаемых научных сведений по данному предмету. В результате такие общие руководства быстро уступают место отдельным книгам или многотомным изданиям, посвященным более узким вопросам химии или химической технологии. За последние годы выпущены специальные монографии, посвященные описанию ряда химических элементов, реакций и классов соединений. Вот почему своевременно область изучения хлорной кислоты и перхлоратов также сделать предметом отдельного детального и всестороннего рассмотрения. С этой целью издается данная книга, которая будет полезна как в научной, так и в промышленной сфере деятельности.

Перхлораты и хлорная кислота получили распространение только недавно. Со времени их открытия в начале XIX столетия до 10-х годов текущего века эти соединения были просто названиями в обширных руководствах по неорганической химии, и даже профессора, по-видимому, не были знакомы с их свойствами и возможными областями применения. В течение ряда лет лишь перхлорат калия производили в США; однако, поскольку данная соль непригодна для получения других перхлоратов или хлорной кислоты (главным образом вследствие весьма низкой растворимости), это задерживало изучение указанных соединений.

Среди химиков того времени, вероятно, было распространено мнение, что присоединение атома кислорода к иону ClO_3^- должно сделать перхлораты и хлорную кислоту менее стойкими, чем хлораты и хлорноватая кислота. Только после того, как замечательная устойчивость перхлоратов стала широко известна, начали изучать различные области их применения.

В результате исследований были постепенно разработаны удовлетворительные методы получения хлорной кислоты и различных перхлоратов. Благодаря этим методам удалось установить исключительную стабильность иона ClO_4^-. Хлорная кислота устойчива к действию царской водки, может перегоняться (при пониженном давлении) без разложения и не восстанавливается водо-

родом в момент выделения или на катоде при электролизе. Такая стабильность совершенно неожиданна для любых соединений хлора с кислородом. Однако нельзя забывать, что перхлораты являются сильными окислителями и обращаться с ними следует весьма осторожно. Как передатчики кислорода они используются в смеси с органическими соединениями в качестве взрывчатых веществ и источника кислорода для реактивных топлив.

В противоположность общим правилам растворимости, почти все перхлораты хорошо растворяются в воде, за исключением нерастворимых или весьма слабо растворимых в ней перхлоратов калия, рубидия и цезия. Более того, перхлораты тяжелых металлов гораздо менее подвержены гидролизу, чем другие соли этих металлов, и их высокая растворимость используется в ряде случаев (например, в гальванотехнике). Хлорная кислота широко применяется в аналитической химии вместо серной кислоты; перхлораты щелочноземельных металлов получили большое распространение как осушители (поглотители влаги).

Все это позволяет предположить, что в ближайшие годы произойдет дальнейшее усовершенствование методов производства и расширение областей использования перхлоратов и хлорной кислоты. Изыскание такого катализатора, который бы в присутствии влаги увеличил ничтожную скорость взаимодействия хлора и кислорода с образованием хлорной кислоты, может произвести коренной переворот в химии перхлоратов. Мы надеемся, что данная книга явится источником новых идей для исследований в этом и других направлениях.

Ф. Мазерс

Университет Индианы
Блумингтон, Индиана,
июль 1960 г.

Глава I

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Первое сообщение об открытии перхлората калия было опубликовано в 1816 г. в Германии венским ученым Стадионом[1], который расплавил в реторте небольшое количество хлората калия и осторожно добавил в нее немного серной кислоты. Он обнаружил, что после выделения двуокиси хлора остаток представляет собой смесь сульфата калия и труднорастворимой соли, которую он идентифицировал как перхлорат калия.

Занимаясь выяснением состава и строения новой соли, Стадион[2] приготовил хлорную кислоту сначала электролизом насыщенного водного раствора двуокиси хлора, а затем—перегонкой нагретой смеси серной кислоты и хлората калия. Кроме того, он получил перхлорат калия двумя методами: путем нейтрализации хлорной кислоты едким кали и электролизом (с применением платиновых электродов) насыщенного раствора хлората калия.

Следует отметить, что заслуга Стадиона состоит не только в том, что он впервые приготовил и идентифицировал хлорную кислоту и перхлорат калия, но и в том, что он понял важность и эффективность примененного им электрохимического метода синтеза.

В 1830 г. Серулля[3] сообщил о разработке нового метода получения хлорной кислоты. Он заметил, что при перегонке хлорноватой кислоты часть ее разлагается на хлор и кислород, а другая часть (примерно треть введенного количества) превращается в хлорную кислоту. Он обнаружил также, что хлорная кислота очень устойчива и перегоняется при повышенной температуре без разложения.

В 1831 г. Серулля[4] описал еще один метод превращения хлората калия в перхлорат. Образование почти нерастворимого солеподобного остатка при неполном разложении хлората калия в процессе нагревания он приписал вначале сцеплению соли со стенками сосуда. Ему показалось невероятным, что в предыдущих исследованиях не был определен состав осадка. Позднее он нашел, что этот остаток представляет собой перхлорат калия.

Серулля заметил, что реакции образования перхлората калия при действии серной кислоты на хлорат и хлорной кислоты при

простом кипячении концентрированной хлорноватой кислоты — аналогичны. Основываясь на этом наблюдении, он предположил, что под влиянием повышенной температуры, поддерживаемой в определенных пределах, хлорат калия переходит в перхлорат при передаче части кислорода неразложившемуся хлорату.

Таким образом, он открыл простой метод приготовления перхлората калия и приступил к разработке нового метода синтеза хлорной кислоты из перхлората калия и кремнефтористоводородной кислоты. Он смешивал перхлорат калия и H_2SiF_6, выпаривал полученный раствор и затем охлаждал его для осаждения кремнефтористого калия.

Одновременно с изучением хлорной кислоты Серулла приготовил перхлорат аммония и перхлораты ряда металлов. В ходе работы он обратил внимание на заметную разницу в растворимости перхлоратов калия и натрия и на основании этого предложил ценный метод разделения ионов калия и натрия.

Заслугой Серулла можно считать также популяризацию термина «перхлорат», вместо употреблявшегося Стадионом и другими исследователями с 1816 по 1831 гг. термина «оксихлорат». Серулла использовал эти понятия в своих статьях как взаимозаменяемые, и с тех пор почти исключительно применяется термин «перхлорат».

После важных открытий Стадиона и Серулла изучение свойств и нахождение новых методов получения и областей использования хлорной кислоты и ее солей все время привлекало и привлекает сейчас внимание многих исследователей. Это вызвано как чисто научным интересом, так и теми преимуществами, которые дает применение этих веществ в аналитической химии, пиротехнии и в качестве одного из компонентов взрывчатых веществ и ракетного топлива.

Состав перхлората калия, определенный Стадионом, был подтвержден Серулла[5], Митчерлихом[6] и Мариньяком[7]. Затем Роско[8] приготовил и идентифицировал хлорную кислоту в трех формах: в виде ангидрида, моногидрата (твердого кристаллического вещества, открытого Серулла, но не идентифицированного им) и дигидрата — жидкости с постоянной точкой кипения. Однако Роско не смог выделить в свободном состоянии ангидрид хлорной кислоты Cl_2O_7. Прошло почти 40 лет, пока Михаелю и Кону[9] удалось получить этот ангидрид и выделить его в свободном состоянии. В 1902 г. Уик[10] исследовал зависимость температуры замерзания хлорной кислоты от ее состава и обнаружил пять гидратов хлорной кислоты.

Изучение строения хлорной кислоты проводилось Фольмером[11], Смитом и Гелером[12] и позднее — Фонтейном[13]. Для этих исследований Фольмер использовал рентгеновские лучи, Смит и

Гелер—изменение температуры плавления в зависимости от плотности хлорной кислоты и Фонтейн—спектр Рамана.

Еще раньше, в 1881 г., Бертло[14], изучая термохимические свойства хлоратов и перхлоратов, доказал, что превращение хлората калия в перхлорат происходит с выделением тепла. Исходя из этого, он установил, что перхлораты значительно более стабильны, чем соответствующие им хлораты.

В 1886 г. Бекуртс[15] впервые сообщил о любопытном факте: присутствии перхлоратов в природных залежах нитратов в Чили В связи с этим повреждения посевов зерновых в Бельгии, где применяли в качестве удобрений чилийскую селитру, были объяснены действием перхлоратов[16–20].

Вопрос о происхождении встречающихся в природе месторождений перхлоратов остается пока открытым. Следует, однако, отметить, что перхлораты в небольших количествах обнаружены недавно[21] в морской воде, во многих природных рассолах, в соляных залежах Австралии и некоторых других стран. Полагают, что происхождение природных скоплений перхлоратов вызвано действием микроорганизмов, но можно также предположить и чисто химический механизм их образования. Во всяком случае на этой основе возможна разработка нового метода получения перхлоратов.

К настоящему времени синтезирован ряд соединений, в которых сочетаются окислы азота и перхлорат-ион. Первое такое соединение, нитрозил-перхлорат $[NO]^+ClO_4^-$, получили Гофман и Зедвиц[22] в 1909 г. Ганч и его сотр.[23] в 1928 г. нашли, что при смешении безводных азотной и хлорной кислот в различных соотношениях образуются два разных вещества. Они их назвали: нитрацидий-перхлорат $[H_2NO_3]^+ClO_4^-$ и гидронитрацидий-перхлорат* $[H_3NO_3]^{2+}(ClO_4^-)_2$. В 1940 г. Гордон и Спинкс[24] открыли новое соединение—нитроний-перхлорат $NClO_6$, или $[NO_2]^+ClO_4^-$.

В 1947 г. Рорбек и Кэди[25] получили фторперхлорат $FClO_4$ из фтора и хлорной кислоты. Другое вещество, перхлорилфторид ClO_3F, приготовили в 1951 г. Боде и Клеспер[26] фторированием хлората калия.

Гофман с сотр.[27] в 1906 г. начали изучение соединений, образующихся при добавлении водного раствора хлорной кислоты (72% $HClO_4$) к различным органическим соединениям, в том числе к спиртам, аминам и кетонам. Почти все или даже все эти соединения термически неустойчивы и детонируют при нагревании. Гофман[28] обнаружил, что хлорная кислота в большей степени,

* Впоследствии было доказано[28а], что так называемый «гидронитрацидий-перхлорат» в действительности представляет собой смесь двух солей: нитроний-перхлората $[NO_2]^+ClO_4^-$ и гидроксоний-перхлората $[H_3O]^+ClO_4^-$.—*Прим. ред.*

чем пикриновая, пригодна для отделения карбинолов, кетонов и аминов от смолоподобных соединений, образующихся в процессе синтеза данных веществ. Он сделал вывод, что хлорная кислота, по-видимому, не присоединяется к двойным связям. Он также нашел, что в применявшихся им условиях хлорная кислота представляет собой очень слабый окислитель (пирогаллол или антрахинон можно перекристаллизовать из смеси хлорной и уксусной кислот). Гофман синтезировал сложные эфиры эпихлоргидрина и хлорной кислоты, причем обнаружил, что эти соединения являются более сильными взрывчатыми веществами, чем нитроглицерин[29].

Хотя работы Стадиона по электролитическому превращению хлората в перхлорат получили подтверждение в опытах Берцелиуса[30], приготовившего водный раствор хлорной кислоты электролизом раствора хлорноватой кислоты, и в трудах Кольбе[31], однако примерно до 1890 г. в области электрохимического производства и применения перхлоратов почти не велось исследований. В 1890 г. Карлсон[32], основатель и президент фирмы «Stockholms Superfosfat Fabriks AB» («Fosfatbolaget»), получил патент на электролизер без диафрагмы для производства хлората натрия. В таких электролизерах было замечено образование перхлората. Для выяснения условий, благоприятствующих образованию перхлората, проводились исследования в лабораторных масштабах и на опытной установке, построенной в 1892 г. фирмой «Fosfatbolaget».

Завод по производству перхлоратов был построен в 1893 г. в Мансбо (Швеция); в 1898 г. удалось получить небольшие количества перхлората аммония, причем режим производства еще не был отработан. Так, в одном случае ванна раствора хлората натрия окислялась до перхлората в течение 5—6 дней, а в другом — процесс затягивался на многие недели. К 1904 г. производство уже было налажено. Перхлорат калия впервые получили в промышленном масштабе в 1905 г. в Мансбо[33].

Карлсон проводил опыты по приготовлению взрывчатых веществ, содержащих перхлорат аммония. В 1897 г. он приобрел патент на взрывчатое вещество[34], впоследствии названное «Карлсонит».

Вслед за Швецией перхлораты начали производить во Франции, в Германии, Швейцарии и США. В 1901 г. во Франции в г. Шед электролитическим способом получали перхлораты калия, натрия и аммония. Электрохимическое общество «Industrie Turgi» (теперь «Elektrochemie Turgi») в 1907 г. в Швейцарии стало вырабатывать перхлорат калия.[35] Фирма «Oldbury Electro-Chemical Company» (ныне «Hooker Electrochemical Company») в 1908 г. начала экспериментальные работы по производству перхлората натрия электролизом хлората натрия (с применением платино-

вых анодов). К 1910 г. на заводе этой фирмы в г. Ниагара-Фолс (США) получали 150 *т/год* перхлората калия[36].

До первой мировой войны мировая выработка перхлоратов не превышала 2000—3000 *т/год*. Однако во время войны вследствие дефицита азотной кислоты Германия вынуждена была форсировать производство перхлоратов. Так, химический завод фирмы «Griesheim Elektron» в г. Битерфельде получил за годы войны около 20 тыс. *т* перхлоратов[37]. Фирма «Elektrochemie Turgi»[38] на заводе в г. Шпрайтенбахе производила, кроме перхлоратов натрия и калия, перхлорат аммония. В 1915 г. фирма «Fosfatbolaget» построила в г. Тролльхеттене второй завод мощностью 750 *т/год* перхлората аммония и 475 *т/год* перхлората калия. Этот завод и в настоящее время является для Швеции главным производителем хлората и перхлората натрия[33].

После первой мировой войны промышленное производство перхлоратов почти прекратилось, так как на них не было существенного спроса, не считая применения для фейерверков, сигнализации на железной дороге и т. д. Однако в период, предшествующий второй мировой войне (после 1930 г.) и во время нее, перхлоратами снова заинтересовались. В течение 1942—1946 гг. перхлораты производили в Канаде. В это время фирма «Electric Reduction Company of Canada» строит заводы в г. Бакингеме (провинция Квебек) для выработки перхлоратов аммония, бария и калия[38].

В 1940 г. в США перхлорат калия был внесен в список химикатов, имеющих стратегическое значение, и производство его с этих пор возросло в 20 раз, достигнув за период 1941—1945 гг. 20 тыс. *т/год*. Число фирм, занятых производством перхлоратов, увеличилось с одной до четырех, три новых фирмы построили четыре новых завода.

Начиная с 1941 г., фирма «Cardox Corporation» для снаряжения мин стала выпускать перхлораты на заводе в г. Клэрморе (США, Оклахома). Эта фирма в 1943 г. построила по правительственному заказу и ввела в строй еще один завод, расположенный в том же городе[39]. Фирма «Vick Chemical Company» построила в 1943 г. в г. Гринсборо (США, Сев. Каролина) завод по производству перхлората аммония.

В 1942 г. фирма «Western Electrochemical Company» (теперь «American Potash and chemical Corporation») построила в Лос-Анжелосе (США, Калифорния) завод для получения перхлората калия электролизом. Проект завода составили на основании работ Гугенхеймской лаборатории аэронавтики Калифорнийского технологического института. Для экспериментального производства ракетного топлива был получен ряд перхлоратов. Вскоре фирма «Aerojet Engineering Corporation» (ныне «Aerojet General

Corporation») начала в промышленных масштабах производство моторов для ракет, что в свою очередь способствовало увеличению потребности в перхлоратах. В 1945 г. фирма «Western Electrochemical Company» приобрела несколько установок фирмы «Basic Magnesium Inc.» в г. Гендерсоне (США, Невада) и переоборудовала их для получения перхлоратов в соответствии с программой развития ракетной промышленности. Сразу же по окончании второй мировой войны наметилась тенденция к возрастанию спроса на перхлорат аммония вместо калиевой соли. В тот же период фирма «Thiokol Chemical Company» и другие фирмы начали выпуск твердого ракетного топлива.

В 1948 г. фирма «Western Electrochemical Company» построила в г. Гендерсоне (США, Невада) опытную установку для производства перхлората аммония. В 1951 г. эта же фирма приступила к разработке проекта сооружения завода по получению перхлората аммония, во много раз более мощного, чем любой существовавший в то время завод. Этот завод введен в строй в 1953 г. и работает, хотя и не на полную мощность. В 1958 г. возрос интерес к твердому ракетному топливу, что еще больше увеличило потребность в перхлоратах. Фирма «H. E. F. Inc.» (принадлежащая фирмам «Hooker Electrochemical Company» и «Foot Minerals») и фирма «Pennsalt Chemicals Corporation» заявили о предполагаемом строительстве новых заводов по производству перхлоратов. Крупнейший производитель перхлоратов—фирма «American Potash and Chemical Corporation»—также сообщила о расширении выработки перхлоратов.

Процесс электролиза хлоратов с образованием перхлоратов многократно усовершенствовался и видоизменялся, в частности для увеличения выхода продукта. При применении этого метода для получения перхлоратов в промышленном масштабе были высказаны различные предположения о том, какие реакции в действительности протекают на аноде. В 1897 г. Ферстер[40] и в 1898 г. Уинтелер[41] сообщили об исследовании условий приготовления перхлоратов с максимальным выходом по току. Уинтелер установил, что можно применять либо платиновые, либо «перекисные» электроды, хотя он не уточнил природу перекиси. Как Ферстер, так и Уинтелер наблюдали выделение озона при электролитическом образовании перхлоратов, особенно из концентрированных растворов.

В 1903 г. Эксли[42] предположил, что реакция на аноде не является просто присоединением кислорода к иону ClO_3^- с образованием иона ClO_4^-. Образование перхлоратов—скорее побочная реакция, происходящая в результате разряда аниона хлората с последующим взаимодействием свободного радикала и воды вблизи анода; при этом получаются хлористая и хлорная кислоты,

и нестабильная хлористая кислота самопроизвольно окисляется до хлорноватой кислоты.

В 1916 г. Беннет и Мак[43] выступили против теории Эксли, попытавшись окислить хлораты до перхлоратов с помощью надсерной кислоты, озона или перекиси водорода. Они сослались на эксперименты Шоха, чтобы показать, что перхлораты образуются на аноде при потенциале, гораздо более низком, чем необходимо для непрерывного разряда любых ионов, присутствующих в растворе.

Позднее, в 1920 г., Книббс и Палфримен[44] пришли к выводу, что обе теории не точны, и выдвинули свою собственную теорию (видоизменение теории Эксли), по которой образование перхлората в действительности обусловлено разрядом иона ClO_3^-, но последующая реакция аналогична реакции образования персульфата.

В 1953 г. Шугино и Аояги[45] получили полярографическую кривую электролитического окисления хлората. Их измерения допускают разряд аниона хлората с последующим гидролизом.

В 1955 г. Филип и Морган[46] обнаружили, что электролитическому и химическому окислению водных растворов хлоратов благоприятствуют одни и те же условия; одинаковые факторы способствуют получению высокого выхода продуктов. Они предложили механизм электролитического образования перхлоратов, по которому на поверхности анода образуется окисел необычайно высокой валентности. В сильнокислых растворах, получающихся в заданных условиях, окисел не стабилен и реагирует аналогично высшим окислам при химическом окислении.

До сих пор по вопросу о механизме образования перхлоратов имеются разногласия. Поэтому требуется его дополнительное изучение как с использованием анодов из двуокиси свинца, так и в случае химического окисления в водном растворе кислоты и в нейтральных растворах при применении окислителя, подобного перекиси платины (Филип и Морган) или двуокиси свинца того же типа, что употребляется в процессе электролиза.

До недавнего времени платина считалась наилучшим материалом для изготовления анодов, несмотря на ее высокую стоимость и потери в процессе эксплуатации. Однако с того времени, как начали получать перхлораты электролитическим методом в промышленном масштабе, ведутся поиски заменителя платины.

Ферчленд[47] в 1905 г. запатентовал процесс изготовления анодов из двуокиси свинца. В 1910 г. Шох и Рендольф[48] изучили свойства стальных и никелевых катодов. В 1919 г. Гуч[49] получил патент на производство анодов из кристаллической двуокиси марганца со включениями кусочков двуокиси свинца.

Сато[50] в 1919 г. приготовил аноды из окиси железа, глины и нитрата натрия. Попытки Говарда[51] получить перхлорат натрия

окислением хлората с применением магнетитовых анодов оказались неудачными.

В 1934 г. Ангел[52] изучал применение вольфрамовых и молибденовых анодов; в том же году, но несколько позднее, Ангелу и Мелквисту[53] удалось осадить двуокись свинца на стальные, медные или серебряные листы. Като и Коизуми[54] впервые применили изготовленные Ангелом и Мелквистом аноды из двуокиси свинца в производстве перхлоратов, однако их аноды оказались более компактными вследствие добавления коллоидов. В 1939 г. Шугино, Коизуми и Китахара[55] запатентовали процесс получения перхлоратов с использованием анодов из двуокиси свинца и золотых, серебряных или родиевых катодов. Шибасаки[56] в 1948 г. получал аноды прессованием и формовкой порошкообразных двуокиси свинца и винилхлорида.

Мизугучи[57] изучал процессы, протекающие на поверхности анодов из двуокиси свинца во время электролитического окисления, и предложил добавлять фтористоводородную кислоту для подавления этих процессов.

Шугино[58] в 1950 г. разработал новые методы получения анодов из двуокиси свинца электролитическим осаждением PbO_2 из нейтрального раствора нитрата свинца на внутреннюю поверхность стального или никелевого цилиндра, либо на наружную поверхность твердого неметаллического проводника (например, на стержень с поверхностью из смеси графита и парафина).

В 1951 г. фирма «Office of Naval Research» заключила контракт с фирмой «Pennsalt» на проведение исследований анодных материалов для замены платины. К январю 1954 г. были изготовлены аноды, полученные электролитическим осаждением на тантале двуокиси свинца в ванне из нитрата свинца[59]. По контракту с военно-морским министерством фирма «American Potash and Chemical Corporation» спроектировала, изготовила и успешно испытала электролизер с анодами из двуокиси свинца.

Несмотря на то, что в настоящее время перхлораты производят в промышленном масштабе только электролитическим путем, в дальнейшем, учитывая растущий спрос на эти вещества, возможно будут разработаны и неэлектролитические методы их получения.

ХРОНОЛОГИЯ

1816. *Стадион* сообщил об открытии «оксихлората» калия (перхлората) и «насыщенной кислородом» хлорноватой кислоты (хлорной кислоты)[2].

1830. *Серулля* получил хлорную кислоту термическим разложением хлорноватой кислоты[3].

1831. *Серулля* приготовил:

а) водный раствор хлорной кислоты взаимодействием перхлората калия и кремнефтористоводородной кислоты[4];

б) перхлорат калия—термическим разложением хлората калия[4].

в) хлорную кислоту в твердом виде, вернее ее моногидрат[60]. *Серулля* применил перхлоратный метод для разделения калия и натрия[5].

1835. *Берцелиус* получил водный раствор хлорной кислоты электролизом раствора хлорноватой кислоты[30].

1840. *Пенни* приготовил водный раствор хлорной кислоты взаимодействием хлората с азотной кислотой[61].

1841. *Гар* и *Бойе* получили этиловый эфир хлорной кислоты[62].

1843. *Миллон* обнаружил, что раствор двуокиси хлора в воде на свету разлагается на хлор и хлорную кислоту[63].

1847. *Кольбе* приготовил хлорную кислоту электролизом раствора соляной кислоты[31].

1862. *Роско* синтезировал безводную хлорную кислоту и установил, что твердая кислота, полученная Серулля, представляет собой моногидрат[8].

1871. *Шлезинг* приготовил перхлорат натрия термическим разложением хлората натрия и превратил перхлорат натрия в перхлорат аммония добавлением хлористого аммония[64].

1874. *Файрлей* получил хлорную кислоту (перхлорат), пропуская озонированный воздух через раствор хлорноватистой кислоты (гипохлорита натрия)[65].

1881. *Бертло* показал, как термохимия объясняет свойства перхлоратов, отметив, что превращение хлората калия при нагревании в перхлорат—экзотермическая реакция[14].

1886. *Бекуртс* открыл перхлорат в залежах чилийской селитры[15].

1890. *Карлсон* получил патент на электролитический процесс производства хлоратов и перхлоратов в ваннах без диафрагм[32].

1893. В *Мансбо* (Швеция) сооружен первый завод для получения перхлоратов в промышленном масштабе[1].

1895. *Карлсон* начал эксперименты по получению взрывчатых веществ, содержащих перхлорат аммония[34].

1897. *Ферстер* изучил процесс электролитического образования перхлоратов для определения наиболее благоприятных условий его осуществления[41].

1898. *Уинтелер* наблюдал образование озона при электролизе концентрированного водного раствора перхлората[42].

1900. *Михаель* и *Кон* выделили[9] в свободном состоянии ангидрид хлорной кислоты Cl_2O_7.

1902. *Уик* обнаружил пять гидратов хлорной кислоты[10].

1903. *Эксли* разработал механизм электролитического образования перхлоратов, предположив вероятность разряда анионов хлората[43].

1905. *Ферчленд* получил патент на процесс приготовления анодов из двуокиси свинца[48].

1906. *Гофман* с сотр. синтезировали перхлораты многих органических соединений[27].

1908. *Борелли* приготовил[66] комплексное соединение—перхлорат цианида ртути $(HgCN)ClO_4$.

1909. *Гофман* и *Зедвиц* получили нитрозил-перхлорат[22].

1911. *Сальвадори* приготовил ряд комплексных соединений кобальта и хлорной кислоты[67].

1916. *Беннет* и *Мак* создали теорию электролитического образования перхлората, предположив прямое присоединение кислорода к хлорату[44].

1920. *Книбс* разработал теорию электролитического образования перхлората, согласно которой после разряда аниона хлората происходит химическая реакция, по механизму сходная с реакцией образования персульфатов[45].

1921. *Уэйнланд* выделил комплексные соли, содержащие анион перхлората[68].

1928. *Ганч* и *Бергер* получили нитрацидий-перхлорат $[H_2NO_3]^+ClO_4^-$ из безводных хлорной и азотной кислот[23].

1934. *Ангел* и *Мелквист* при электролизе хлоратов заменили платиновые аноды на аноды из двуокиси свинца[54].

1936. *Фонтейн* начал изучение с помощью спектра Рамана строения хлорной кислоты[13].

1939. *Шугино*, *Коизуми* и *Китахара* запатентовали процесс приготовления перхлоратов электролизом с использованием анодов из двуокиси свинца[56].

1940. *Гордон* и *Спинкс* сообщили[24] об открытии нитроний-перхлората $NClO_6$, или $[NO_2]^+ClO_4^-$.

1942—1945. В США и Канаде расширяется производство перхлоратов вследствие их применения в новой области -для военных нужд.

1946. *Пенет* запатентовал процесс получения хлорной кислоты взаимодействием перхлората натрия и соляной кислоты[69].

1947. *Рорбек* и *Кэди* получили[25] перхлорат фтора $FClO_4$.

1951. *Боде* и *Клеспер* сообщили[26] об открытии перхлорилфторида ClO_3F.

1953. *Шугино* и *Аояги* измерили анодный потенциал образования перхлората и предложили механизм реакции[46].

1955. *Филип* и *Морган* предложили механизм электролитического образования перхлоратов, принимая, что в качестве промежуточного соединения получается окисел платины высокой валентности[47].

1956. *Шумахер* запатентовал процесс синтеза перхлората аммония, основанный на непрерывном взаимодействии безводного аммиака, минеральной кислоты и перхлората натрия[70].

1958. Началось новое расширение производства перхлоратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Stadion, Gilbert's Ann. Phys., **52**, 197 (1816).
2. F. Stadion, Ann. chim. phys., **8** (2), 406 (1818).
3. G. Serullas, Ann. chim. phys., **45** (2), 270 (1830).
4. G. Serullas, Ann. chim. phys., **46** (2), 323 (1831).
5. G. Serullas, Ann. chim. phys., **46** (2), 297 (1831).
6. E. Mitscherlich, Pogg. Ann., **25**, 300 (1832).
7. C. Marignac, Ann., **44**, 11 (1842).
8. H. Roscoe, Proc. Roy. Soc., XI, 493 (1862).
9. A. Michael, W. Conn, Am. Chem. J., **23**, 444 (1900).
10. H. Wyk, Z. anorg. Chem., **32**, 115 (1902).
11. M. Volmer, Ann., **440**, 200 (1924).
12. G. Smith, O. Goehler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 58 (1931).
13. R. Fonteyne, Nature, **138** (3499); 886 (1936).
14. M. Berthelot, C. r., **93**, 240 (1881).
15. H. Beckurts, Arch. Pharm., **224**, 333 (1886).
16. Maercker, Landw. Vers.-Sta., **52**, 34 (1899).
17. B. Sjollema, Chem.-Ztg., **20**, 1002 (1896).
18. B. Sjollema, Chem. Weekbl. **1**, 125 (1904).
19. B. Sjollema, Chem. Weekbl., **1**, 201 (1904).
20. A. Verweij, Chem. Weekbl., **1**, 155 (1904).
21. L. Baas-Becking, A. Haldane, D. Izard, Nature, **182**, (4636), 645 (1958).
22. K. Hofmann, A. Zedtwitz, Ber., **42**, 2031 (1909).
23. A. Hantzsch, K. Berger, Ber., **61B**, 1328 (1928).
24. W. Gordon, J. Spinks, Can. J. Res., **18B**, 358 (1940).
25. G. Rohrback, G. Cady, J. Am. Chem. Soc., **69**, 677 (1947).
26. H. Bode, E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem., **266**, 275 (1951).
27. K. Hofmann, H. Arnoldi, Ber., **39**, 3146 (1906).
28. K. Hofmann, A. Metzler, K. Hobold, Ber., **43**, 1080 (1910).

28a. D. Goddard, E. Hughes, C. Ingold, Nature, **158**. 480 (1946).

29. K. Hofmann, G. Zedtwitz, H. Wagner, Ber., **42**, 4390 (1910).
30. J. Berzelius, «Lehrbuch der Chemie» (Germany), Sec. 2, 1835, s. 77.
31. H. Kolbe, Ann., **64** (1), 237 (1847).
32. O. Carlson, швед. пат. 3614, 11/VI 1862 г.
33. Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, частное сообщение, Nov. 25, 1957.
34. O. Carlson, швед. пат. 8487, 27/XI 1897 г.
35. Electrochemical Works Turgi, частное сообщение, Jan. 28, 1958.
36. Hooker Electrochemical Company, частное сообщение, Oct. 28, 1957.
37. E. Merck, Aktiengesellschaft, частное сообщение, Nov. 21, 1957.
38. Canadian Consulate General, частное сообщение, Nov. 12, 1957.
39. Cardox Corporation, частное сообщение, Dec. 10, 1957.
40. F. Foerster, Z. Elektrochem., **4** (16), 386 (1897).
41. F. Winteler, Chem.-Ztg., **22**, 89 (1898).
42. W. Oechsli, Z. Elektrochem., **9**, 807 (1903).

43. C. Bennet, E. Mack, Trans. Am. Electrochem. Soc., 29, 323 (1916).
44. N. Knibbs, H. Palfreeman, Trans. Farad. Soc., 16, 402 (1920).
45. K. Sugino, S. Aoyagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 185 (1953).
46. W. Philipp, L. Morgan, Technical Report No. 4 to Office of Naval Research, Contract Nonr 375(04), Univ. of Texas, Dept. of Chem. (Oct., 1955).
47. P. Ferchland, герм. пат., 206329, 4/II 1909 г.
48. E. Schoch, C. Randolph, J. Phys. Chem., 14, 719 (1910).
49. M. Huth (to Siemens and Halske A. G., Germany), пат. США 1043937, 12/XI 1912 г.
50. E. Sato (to Kabafuto-Kwako and Co.), япон. пат. 34913, 11/XI 1919 г.
51. H. Howard, Trans. Am. Electrochem. Soc., 43, 51 (1923).
52. G. Angel, Z. Elektrochem., 40, 641 (1934).
53. G. Angel, H. Mellquist, Z. Elektrochem., 40, 702 (1934).
54. Y. Kato, K. Koizumi, J. Electrochem. Assoc. Japan, 2, 309 (1934)
55. K. Sugino, K. Koizumi, S. Kitahara, япон. пат. 129657, 7/IV 1939 г.
56. Y. Shibasaki, япон. пат. 175562, 29/I 1948 г.
57. J. Mizuguchi, J. Electrochem. Assoc. Japan, 17, 258 (1949).
58. K. Sugino, Bull. Chem. Soc. Japan, 23, 115 (1950).
59. Pennsalt Chemicals Corporation, частное сообщение, Oct. 31, 1957.
60. G. Serullas, Ann. chim. phys., 46(2), 294 (1831).
61. F. Penny, Ann., 37, 203 (1841).
62. C. Hare, H. Boye, Phil. Mag., 19 (3), 370 (1841).
63. N. Millon, Ann. chim. phys., 7 (3), 298 (1843).
64. T. Schloesing, C. r., 73, 1269 (1871).
65. T. Fairley, Brit. Assoc. Advancement Sci., Rep., 44, 57 (1874)
66. V. Borelli, Gazz. chim. ital., 38 [1], 361 (1908).
67. R. Salvadori, Gazz. chim. ital., 40 (II), 9 (1911).
68. R. Weinland, Z. angew. Chem., 34, Aufsatzteil, 354 (1921).
69. J. Pernet (to Oldbury Electrochemical Co.), пат. США 2332861, 15/I 1946 г.
70. J. Schumacher (to Western Electrochemical Co.), пат. США 2739873, 27/III 1956 г.

Глава II

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

БЕЗВОДНАЯ ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Получение и физические свойства

Безводная хлорная кислота может быть проще всего получена вакуум-дистилляцией смеси дымящей серной кислоты с товарной 72%-ной хлорной кислотой. Смит[1] указывает, что при дистилляции под давлением не выше 1 *мм рт. ст.* смеси, содержащей 4 объема олеума на 1 объем 72%-ной $HClO_4$, может быть достигнут выход безводной хлорной кислоты в 75%.

Безводная хлорная кислота представляет собой бесцветную, прозрачную подвижную жидкость с вязкостью, по определению Уика[2], 0,76 *спз* при 20 °С и 0,563 *спз* при 50 °С. Она не стойка при обычных температурах, медленно изменяет окраску от желтоватой до коричневой и становится взрывчатой. Электропроводность водных растворов хлорной кислоты изучена Усановичем и Сумароковой[3], причем найдено, что удельная электропроводность кислоты быстро падает от 0,7828 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ в растворе, содержащем 10 мол. % $HClO_4$, до 0,0106 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ в 100%-ной кислоте.

Спектр Рамана изучали Редлих с сотр.[4], Фонтейн[5,6] и Симон с сотр.[7-9]. На основании спектроскопических и вискозиметрических измерений Симон приходит к заключению, что безводная хлорная кислота существует только в псевдоформе. Гелер и Смит[10] нашли, что при дистилляции под низким давлением концентрированной (73%-ной) хлорной кислоты происходит диссоциация:

$$4HClO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow 2HClO_4 \cdot 3H_2O + 2[H_3O]^+ClO_4^-$$
$$2[H_3O]^+ClO_4^- \longrightarrow HClO_4 \cdot 2H_2O + HClO_4$$

Этим методом они приготовили безводную хлорную кислоту с выходом около 10%.

Реакции

Безводная хлорная кислота—весьма сильный окислитель. При соприкосновении ее с большинством органических веществ происходит взрыв. Форлендер и Каат[11] изучали некоторые реакции безводной хлорной кислоты. Они нашли, что при действии

двуокиси хлора кислота приобретает окраску от желтого до темно-бурого цвета и выпадает рыхлый кристаллический осадок. Кристаллическая масса и находящаяся над ней бурая жидкость при соприкосновении с ледяной водой быстро вспыхивают. Кристаллы плавятся при 0 °С, причем получается красно-бурый раствор, теряющий двуокись хлора. Темно-бурый раствор образуется также при добавлении хлората калия к безводной кислоте, а перхлорат калия может быть перекристаллизован без изменений как из безводной, так и из 70%-ной кислоты.

Безводная кислота образует с хлороформом невзрывоопасную смесь. Если каплю хлорной кислоты поместить на сухой кристаллик перманганата калия, выделяется желтый газ, происходит вспышка и образуется окись марганца. Без взаимодействия с кислотой бром весьма мало растворим в ней. Бромистый и хлористый водород не реагируют с безводной хлорной кислотой, а иодистый водород загорается при соприкосновении с ней[12]. Мышьяк растворяется в безводной кислоте, образуя прозрачный желтоватый раствор. Хлористый тионил вспыхивает при соприкосновении с кислотой, в то время как хлористый сульфурил совершенно с ней не реагирует. Хлорокись фосфора образует с безводной кислотой гомогенный раствор, не вступая в реакцию; пятихлористый фосфор взаимодействует с $HClO_4$, причем одним из продуктов реакции является хлорный ангидрид. Безводная хлорная кислота образует комплексное соединение с трехокисью серы[13]. Этот комплекс, имеющий формулу $HClO_4 \cdot 2SO_3$, представляет собой жидкость, не смешивающуюся с $HClO_4$.

Комплексные соединения $P(OH)_4ClO_4$ и $Se(OH)_3ClO_4$ были приготовлены Арлманом[14]. Оба соединения растворимы в нитрометане, в котором они диссоциируют по уравнениям:

$$P(OH)_4ClO_4 \rightleftarrows P(OH)_4^+ + ClO_4^-$$
$$Se(OH)_3ClO_4 \rightleftarrows Se(OH)_3^+ + ClO_4^-$$

Опубликованы данные по теплотам растворения в нитрометане и теплотам образования этих комплексов.

Величина теплоты образования безводной хлорной кислоты минус 11,1 *ккал/моль*, определенная Бертло[15], является единственной известной в литературе. Вязкость, плотность, поверхностное натяжение и электропроводность безводной хлорной кислоты найдены Усановичем с сотр.[16]:

	При 0 °С	При 10 °С	При 25 °С
Вязкость η, *спз*	1,189	0,946	0,795
Плотность ρ, *г/см*^{3}	1,813	1,791	1,772
Поверхностное натяжение σ, *дин/см*	33,90	32,41	31,26
Электропроводность $\varkappa \cdot 10^3$, *ом*$^{-1} \cdot$ *см*$^{-1}$	3,619	3,885	4,083

ГИДРАТЫ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Уик[2,17] построил диаграмму состояния (состав—температура замерзания) системы $HClO_4$—H_2O при 0—100% $HClO_4$ и определил наличие шести гидратов хлорной кислоты. Кривая температур замерзания растворов $HClO_4$ представлена на рис. 1, а ее гидраты приведены в табл. 1.

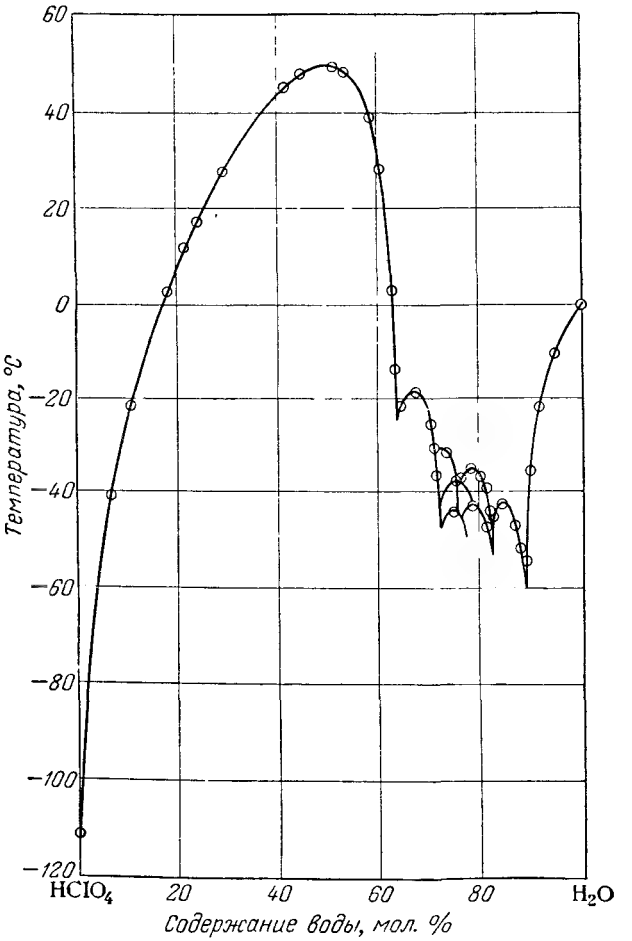


Рис. 1. Кривая температур замерзания растворов хлорной кислоты (по данным Уика[2]).

Таблица 1

Гидраты хлорной кислоты
(по данным Усановича с сотр.[16])

Гидрат	Температура плавления °С	Содержание кислоты вес. %	Теплота образования *ккал/моль*
$HClO_4$ (безв.)	—112,0	100,0	—11,1
$HClO_4 \cdot H_2O$	+49,9	84,8	—92,1
$HClO_4 \cdot 2H_2O$*	—17,8	73,6	—162,8
$2HClO_4 \cdot 5H_2O$	—29,8	69,1	—
$HClO_4 \cdot 3H_2O$			
альфа-	—37,0	65,0	—
бета-	—43,2	65,0	—
$2HClO_4 \cdot 7H_2O$	—41,4	61,5	—
$HClO_4$ (водн.) при бесконечном разбавлении	—	—	—31,4

* Температура кипения этого гидрата 203 °С.

Брикуед[18] изучила описанную систему в интервале 0–70% $HClO_4$. Она получила кривые той же общей формы, что и кривые Уика, но отклонения температур в ее определениях во многих случаях лежат вне пределов ошибок экспериментов. Кривые Уика и Брикуед представлены для сравнения на рис. 2. Расхождение между диаграммами остается невыясненным. Так как Уик не привел схемы своего аппарата, не пользовался никаким размешивающим устройством, кроме термометра, и не вводил поправки на выступающую часть столба ртути, невозможно установить точность его измерений температуры. Поэтому наличие других гидратов, за исключением моногидрата $HClO_4 \cdot H_2O$, не является твердо установленным.

Моногидрат[4,19–24] ведет себя совершенно так же, как и соль оксония $[H_3O]^+ClO_4^-$. Кристаллическая структура соединения была детально изучена при помощи дифракции рентгеновских лучей[25]. Ионы перхлората представляют собой почти точный тетраэдр со средним расстоянием Cl—O, равным 1,42 Å. Изучение[26] протонно-магнитного резонанса показывает, что ион оксония[20] имеет пирамидальную структуру, сходную со структурой аммиака; расстояние H—H составляет 1,58 Å, расстояние O—H равно 0,98 Å, угол H—O—H составляет 110°. Тщательное исследование спектра Рамана подтвердило выводы прежних работ по выяснению строения моногидрата хлорной кислоты и позволило подсчитать энергии валентных связей[27].

Симон и Уэйст[9] нашли, что 77%-ная хлорная кислота почти на 100% существует в кислотной форме ($H^+ + ClO_4^-$).

Моногидрат представляет собой весьма реакционноспособное кристаллическое соединение. Сообщают[28], что при соприкосновении с расплавленным моногидратом бумага или дерево воспламеняются. Раствор, соответствующий по составу дигидрату

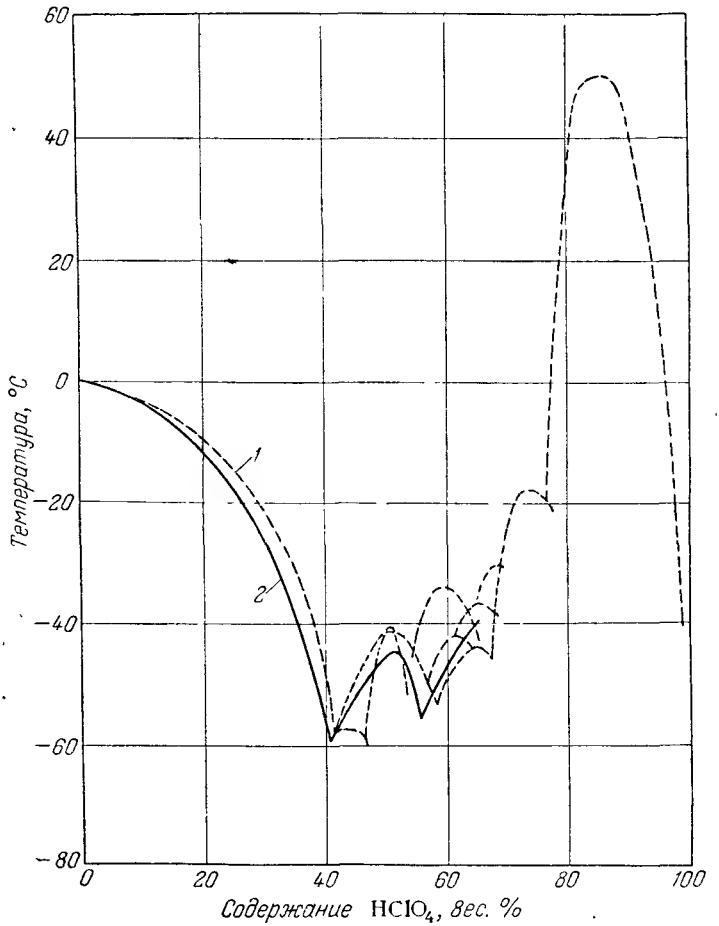


Рис. 2. Кривые температур замерзания растворов хлорной кислоты:
1—по данным Уика[2]; *2*—по даниым Брикуед[15].

($HClO_4 \cdot 2H_2O$)—густая вязкая жидкость с темп. кип. 203 °С при атмосферном давлении. Эта жидкость слабо гигроскопична и слегка дымит на воздухе. Предложено применять ее в качестве эталона в ацидиметрии[29].

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Физические свойства

Гудив и Марш[30] измерили теплоту реакции взаимодействия хлорного ангидрида с избытком воды и подсчитали теплоту образования водной хлорной кислоты ($-31{,}6 \pm 1{,}7$ *ккал/моль*). Строение хлорной кислоты и физические свойства ее водных растворов изучены весьма детально[31]. Смит[32] использовал перхлорат оксония $[H_3O]^+ClO_4^-(HClO_4 \cdot H_2O)$ как эталон при составлении таблицы процентный состав—плотность для концентрированных растворов хлорной кислоты. Он приводит данные по плотности кислоты, содержащей 65—75% $HClO_4$ при 25 °С. Маркгам[33] проводил измерения плотности кислоты при концентрации 0—65% $HClO_4$, а затем Брикуед[18]—при содержании в растворе 0—70% $HClO_4$ в интервале температур от +50 до −50 °С (табл. 2).

Кларк[34] в том же году, что и Брикуед, опубликовал аналогичные данные для области концентраций 0—60 вес. % $HClO_4$ при температурах от +50 до −58 °С. Более ранние измерения были сделаны Эмстером[35] и Уиком[2]. Последний осуществил измерения плотности кислоты при содержании в растворе 6,23—100 мол. % $HClO_4$ (27,05—100 вес. % $HClO_4$). Результаты этих измерений помещены в табл. 3 (стр. 30) и являются единственными опубликованными данными для кислоты с концентрацией более 75 вес. % $HClO_4$. Данные Уика для более низких концентраций хлорной кислоты отличаются на 0,2% от величин, полученных Брикуед.

Сообщают о многих работах по определению вязкости растворов хлорной кислоты. Вероятно, наиболее обширным является исследование Брикуед[18], в котором приведены данные измерений динамической (табл. 4, стр. 31) и кинематической (табл. 5, стр. 32) вязкости для растворов, содержащих 0—70% $HClO_4$ при температурах от +50 до −60 °С.

Кларк[34] определял при тех же температурах вязкость кислоты с концентрацией от 10 до 60% $HClO_4$ и получил результаты, хорошо согласующиеся с данными Брикуед. Измерения вязкости растворов с более высоким содержанием $HClO_4$ провел Уик[2]. Значения вязкости, опубликованные Симоном и Уэйстом[9], позднее были признаны ошибочными. При повторной проверке Симон[36] получил данные, помещенные в табл. 6 (стр. 33) вместе с результатами измерений Уика.

Давление паров и коэффициенты активности водных растворов хлорной кислоты были измерены Пирсом и Нелсоном[37] и Робинсоном и Бекером[38]. Эти исследователи указывают активность растворителя, коэффициенты активности ионов, парциальные молекулярные объемы, осмотические коэффициенты и изменения

Таблица 2

Плотность растворов хлорной кислоты

(по данным Брикуед[18])

Концентрация $HClO_4$, %	Плотность ($г/см^3$) при температуре, °С														
	+50	+40	+30	+25	+20	+15	+10	0	−10	−20	−25	30	−40	−50
0	0,988	0,992	0,996	0,997	0,998	0,999	1,000	1,000	—	—	—	—	—	—
5	1,015	1,020	1,024	1,026	1,027	1,028	1,029	1,031	—	—	—	—	—	—
10	1,044	1,050	1,054	1,056	1,058	1,060	1,061	1,064	(1,066)*	—	—	—	—	—
15	1,074	1,081	1,086	1,088	1,091	1,093	1,095	1,099	1,102	(1,105)	—	—	—	—
20	1,107	1,114	1,120	1,123	1,125	1,128	1,131	1,136	1,140	(1,144)	—	—	—	—
25	1,143	1,150$_5$	1,157	1,160	1,163	1,166	1,169	1,175	1,180	(1,185$_5$)	(1,189)	—	—	—
30	1,182	1,189	1,196$_5$	1,200	1,204	1,207	1,210	1,217	1,223	1,228$_5$	1,231	(1,233)	—	—
35	1,224	1,232	1,239$_5$	1,244	1,247	1,251	1,255	1,262	1,268	1,275	1,278	1,281	(1,286)	—
40	1,270	1,278	1,286	1,291	1,294$_5$	1,298$_5$	1,303	1,311	1,318	1,326$_5$	1,331	1,335	1,343	1,352
45	1,320	1,329	1,338	1,343	1,347	1,352	1,356	1,366	1,375	1,384	1,389	1,394	1,404	1,414
50	1,375	1,385	1,395	1,400	1,405	1,410	1,415	1,425	1,436	1,447	1,453	1,459	1,472	(1,484)
55	1,435	1,445	1,456$_5$	1,462	1,467	1,473	1,478	1,490	1,502	1,514	1,520	1,527	1,542	1,559
60	1,499	1,510	1,521$_5$	1,527$_5$	1,533	1,539	1,545	1,558	1,571	1,584	1,591	1,598	1,613	1,630
65	1,567	1,578	1,590	1,596	1,603	1,609$_5$	1,616	1,629	1,643	1,656	1,662	1,669	(1,682)	(1,696)
70	1,634	1,645	1,658	1,664	1,672	1,678$_5$	1,685$_5$	1,699	1,712$_5$	1,725	1,731	1,736	—	—

* Значения в скобках получены экстраполяцией и при указанных температурах могут соответствовать переохлажденным растворам

Таблица 3

Плотность растворов хлорной кислоты
(по данным Уика[2])

Концентрация $HClO_4$		Плотность, *г/см3*	
мол. %	вес. %	при 20 °С	при 50 °С
6,23	27,05	1,1778	1,1574
10,56	39,72	1,2901	1,2649
15,46	50,50	1,4078	1,3779
21,44	60,37	1,5353	1,5007
27,96	68,41	1,6471	1,6110
35,67	75,57	1,7386	1,7023
43,40	81,06	—	1,7619
50,00	84,80	—	1,7756
63,85	90,78	—	1,7690
76,15	94,69	1,8059	1,7531
92,75	98,62	1,7817	1,7259
100	100	1,7676	1,7098

свободной энергии, сопровождающие перенос растворителя и растворенного вещества при 25 °С. Данные об осмотических коэффициентах и коэффициентах активности при различных концентрациях кислоты приведены в литературе в виде таблицы[39].

Неро и Эверсоль[40] опубликовали результаты измерения поверхностного натяжения растворов хлорной кислоты с концентрацией 0—72,25% при 15, 25 и 50 °С. Они нашли, что существует максимум, соответствующий составу $HClO_4 \cdot 3H_2O$ при всех температурах (табл. 7, стр. 34).

Смит и Лемплоу[41] определили коэффициенты преломления для водных растворов хлорной кислоты, содержащих от 50 до 70% $HClO_4$, при 20, 25 и 30 °С. По их данным Дэвис[42] построил номограмму, представленную на рис. 3, стр. 34.

Диаграмма равновесия пар—жидкость для системы хлорная кислота—вода при концентрациях от 0 до состава азеотропной смеси (72.4% $HClO_4$) построена Уиком[2]. Он сообщил также данные о температурах кипения (при 18 *мм рт. ст.*) растворов, содержащих 30—100 мол. % $HClO_4$.

Брикуед[18] измерила в пределах от —60 до +50 °С электрическое сопротивление растворов хлорной кислоты с концентрацией 10—70 вес. % $HClO_4$. Она нашла, что эмпирическое соотношение (T—абсолютная температура, °К)

$$\frac{\log (20 \times \text{кинематическая вязкость})}{\sqrt{T}\ \log (4 \times \text{сопротивление})} = k = 0{,}1$$

Таблица 4

Динамическая вязкость растворов хлорной кислоты
(по данным Брикуед[18])

Концентрация $HClO_4$, вес. %	Динамическая вязкость (*спз*) при температуре, °С											
	+50	+40	+30	+25	+20	+10	0	—10	—20	—30	—40	—50
0	0,547	0,653	0,798	0,890	1,002	1,306	1,786	2,590	—	—	—	—
5	0,557	0,662	0,803	0,894	1,004	1,287	1,743	2,470	—	—	—	—
10	0,569	0,675	0,813	0,901	1,010	1,280	1,714	2,400	—	—	—	—
15	0,586	0,692	0,829	0,913	1,022	1,286	1,701	2,347	—	—	—	—
20	0,610	0,715	0,853	0,937	1,043	1,307	1,707	2,329	—	—	—	—
25	0,641	0,750	0,890	0,974	1,080	1,347	1,745	2,353	—	—	—	—
30	0,684	0,794	0,940	1,031	1,139	1,413	1,815	2,434	3,415	—	—	—
35	0,744	0,859	1,013	1,108	1,223	1,514	1,925	2,572	3,581	—	—	—
40	0,822	0,950	1,118	1,224	1,345	1,670	2,113	2,814	3,928	5,887	9,670	18,210
45	0,940	1,080	1,274	1,395	1,534	1,900	2,426	3,244	4,582	7,139	11,960	23,130
50	1,099	1,271	1,507	1,650	1,821	2,268	2 914	3,962	(5,732)	9,084	16,220	—
55	1,329	1,548	1,837	2,022	2,237	2,819	3,677	5,104	7,570	11,990	24,210	69,400
60	1,646	1,928	2,296	2,532	2,813	3,560	4,713	6,700	9,962	16,250	34,700	90,900[5]
65	2,076	2,440	2,913	3,211	3,560	4,523	5 969	8,400	12,370	19,880	—	—
70	2,639	3,094	3,692	4,060	4,504	5,675	7,333	9,920	14,190	22,190	—	—

Примечания:
1. Динамическая вязкость воды при 20 °С принята равной 1,002 *спз*.
2. Вязкость раствора при концентрации 50 вес. % $HClO_4$ и —20 °С получена интерполяцией.
3. Вязкость раствора, содержащего 60 вес. % $HClO_4$, при —60 °С составляет 345 *спз*.

Таблица 5

Кинематическая вязкость растворов хлорной кислоты
(по данным Брикуед[18])

Концентрация $HClO_4$ вес. %	Кинематическая вязкость (*сст*) при температуре, °С											
	+50	+40	+30	+25	+20	+10	0	—10	—20	—30	—40	—50
0	0,554	0,658	0,801	0,893	1,004	1,306	1,786	2,590	—	—	—	—
5	0,549	0,649	0,784	0,871	0,978	1,251	1,691	2,400	—	—	—	—
10	0,545	0,643	0,771	0,853	0,955	1,206	1,611	2,250	—	—	—	—
15	0,546	0,640	0,763	$0,839_5$	0,937	1,174	1,548	2,130	—	—	—	—
20	0,551	0,642	0,762	0,834	0,927	1,156	1,503	2,043	—	—	—	—
25	0,561	0,652	0,769	0,840	0,929	1,152	1,485	1,994	—	—	—	—
30	0,579	0,668	0,786	0,859	0,946	1,168	1,491	1,990	2,780	—	—	—
35	0,608	0,697	$0,817_5$	0,891	0,981	$1,206_5$	1,525	2,028	2,809	—	—	—
40	0,647	0,743	0,869	0,948	1,039	1,282	1,612	2,135	2,961	4,410	7,200	13,470
45	0,712	0,813	0,952	1,039	1,139	1,401	1,776	2,359	3,311	5,121	8,520	16,360
50	0,799	0,918	1,080	$1,178_5$	1,296	1,603	2,045	2,759	(3,961)	6,226	11,020	—
55	0,926	1,071	1,261	1,383	1,525	1,907	2,468	3,398	5,000	7,852	15,720	44,500
60	1,098	1,277	1,509	$1,657_5$	1,835	2,304	3,025	4,265	6,289	10,170	21,510	55,800
65	1,325	1,546	1 832	2,012	2,221	2,799	3,664	5,110	7,470	11,910	—	—
70	1,615	1,881	2,227	2,440	2,694	3,367	4,316	5,790	8 227	12,780	—	—

Примечания:
1. Вязкость раствора при концентрации 50 вес. % $HClO_4$ и —20 °С получена интерполяцией.
2. Вязкость раствора, содержащего 60 вес. % $HClO_4$, при —60 °С составляет 209 *сст*.

Таблица 6

Динамическая вязкость растворов хлорной кислоты
(по данным Уика[2] и Симона[36])

Концентрация $HClO_4$		Вязкость, *спз*	
мол. %	вес. %	при 20 °С	при 50 °С
0	0	1,002	0,547
5,0	22,70	1,052	0,618
10,0	38,30	1,293	0,777
14,6	48,80	1,693	1,017
20,0	58,30	2,515	1,488
21,2	60,11	2,890*	1,680*
25,0	65,10	3,417	1,991
28,1	68,56	4,251*	2,519*
29,8	70,28	4,811*	2,909*
31,0	71,50	4,679	2,729
31,8	72,31	5 366*	3,233*
34,2	74,47	6,271*	3,639*
36,6	76,26	6,854*	3,850*
36,6	76,30	6,222	3,479
38,8	77,95	7,300*	4,014*
42,5	80,50	—	3,758
43,1	80,87	—	4,001*
48,5	84,03	—	3,417*
48,6	84,10	—	3,457
64,8	91,10	—	2,007
65,4	91,30	—	1,975
76,8	94,90	2,004	1,253
78,5	95,30	1,884	1,187
100	100	0,760	0,563

Примечание. Звездочкой отмечены данные Симона.

справедливо для растворов, содержащих 30—60% $HClO_4$, в области температур от —50 до +50 °С. В этой области среднее отклонение измерений составляет 1,8%. Аналогичное соотношение для серной кислоты было найдено Виналом и Крейгом[43].

Усанович и Сумарокова[3] построили диаграмму электропроводности для растворов с концентрацией 0—100% $HClO_4$ при 50 °С. Они получили также частные кривые для температур 20 и 60 °С. При рассмотрении кривых электропроводности, температурных коэффициентов электропроводности и зависимости произведения вязкости на электропроводность от концентрации эти авторы сделали заключение, что в жидкой фазе присутствуют моно- и дигидраты хлорной кислоты.

Были обнаружены также скачкообразные изменения хода кривой электропроводности растворов хлорной кислоты, содержащих 20 и 25 мол. % $HClO_4$, что соответствует три- и тетра-

Таблица 7

Поверхностное натяжение растворов хлорной кислоты
(по данным Неро и Эверсоля[40])

Концентрация $HClO_4$ (вес %)	При 15 °С		При 25 °С		При 50 °С	
	плотность* г/см³	поверхностное натяжение дин/см	плотность* г/см³	поверхностное натяжение дин/см	плотность* г/см³	поверхностное натяжение дин/см
0	0,9991	73,51	0,99707	71,97**	0,9881	58,16
4,86	1,0277	72,52	1,02476	71,18	1,0140	67,60
10,01	1,0598	71,66	1,05597	70,34	1,0436	66,97
20,38	1,1307	70,46	1,12534	69,21	1,1096	66,12
30,36	1,2098	69,82	1,20272	68,57	1,1827	65,66
40,37	1,3030	69,72	1,29396	68,49	1,2714	65,74
53,74	1,4565	70,33	1,44528	69,02	1,4166	66,60
60,70	1,5487	70,88	1,53579	69,69	1,5045	67,40
63,47	1,5858	70,77	1,57515	69,73	1,5416	67,44
67,59	1,6410	70,67	1,63016	69,71	1,5964	67,41
70,43	1,6790	70,07	1,66637	69,54	1,6344	67,26
72,25	1,7034	69,96	1,69495	69,01	1,6595	66,85

* International Critical Tables, vol. III New York, Mc Graw Hill Book Company, Inc. 1928, p. 54
** Там же, vol. IV, 1928, p. 447

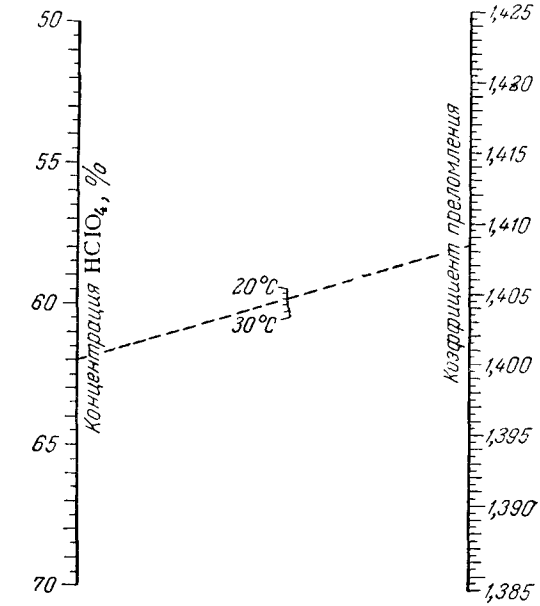


Рис. 3. Номограмма для определения коэффициентов преломления в зависимости от концентрации растворов хлорной кислоты (по данным Дэвиса[38]).

гидрату[44]. Максимум электропроводности был найден при концентрации 9,2 мол. % $HClO_4$. Это хорошо согласуется с данными Усановича, определившим максимум электропроводности для растворов, содержащих ~10 мол. % $HClO_4$.

Наряду с описанными выше работами по определению плотности, вязкости и электропроводности растворов хлорной кислоты соответствующие работы для более узкой области концентраций $HClO_4$ были проведены и другими исследователями[45, 46]. Редлих с сотр[4]. сообщили спектры Рамана для растворов хлорной кислоты.

Реакции

Обычная товарная (70—72%-ная) хлорная кислота является сильной кислотой. На холоду она не обладает окислительным действием; горячая же концентрированная кислота представляет собой энергичный окислитель.

Замечательные кислотные и окислительные свойства хлорной кислоты делают ее очень ценным реактивом для химического анализа. Она применяется при окислении органических соединений в присутствии воды[47] и для определения хрома в нержавеющей стали[48] или в коже хромового дубления[49]. В последнем случае действием на кожу горячей хлорной кислоты сначала разрушают органические примеси, а затем окисляют хром до бихромата. Далее раствор охлаждают и разбавляют, после чего бихромат можно определить титрованием раствором двухвалентного сернокислого железа, так как разбавленная холодная кислота не проявляет окислительных свойств.

На холоду 72%-ная хлорная кислота взаимодействует с активными металлами, при этом выделяется водород и образуются перхлораты. При нагревании начинается восстановление перхлоратного аниона с выделением хлористого водорода. Риди[50] суммировал данные о взаимодействии хлорной кислоты с металлами (табл. 8, стр.36). В ряде случаев некоторые металлы (например, железо, хром, никель и др.) проявляют заметную пассивность.

Различные реакции хлорной кислоты могут быть просто объяснены при помощи представлений о конкурирующих ионных и молекулярных реакциях этой кислоты. В ионной форме она действует как сильная кислота и вызывает реакции иона водорода. При повышенных температурах окислительное действие молекул хлорной кислоты становится более резко выраженным. За счет этого происходит наблюдаемое образование различных продуктов реакции металлов с хлорной кислотой.

Отсутствие окислительного действия у холодной хлорной кислоты позволяет приготовить ряд ее органических солей. Сообщалось о многих аминах, а также об эфирах хлорной кислоты. Эти соединения более детально рассмотрены в главе IV.

Таблица 8

Взаимодействие металлов с 72%-ной хлорной кислотой
(по данным Риди[50])

Металл	Продукты реакции	Металл	Продукты реакции
Алюминий	Al^{3+}, H_2, Cl^- (следы)	Никель	Ni^{2+}, H_2, HCl
Висмут*	Bi^{3+}, Cl^-	Олово	SnO_2, Cl_2, Cl^-
Железо	Fe^{3+}, Fe^{2+}, H_2, HCl, Cl_2	Платина	Не реагирует
Золото	$AuCl_4^-$ (следы)	Ртуть	Hg^{2+}, HCl
Кадмий	Cd^{2+}, H_2, Cl^- (следы)	Свинец	Pb^{2+}, H_2, Cl_2, HCl
Кобальт	Co^{2+}, H_2, HCl	Серебро	AgCl, Ag^+
Магний	Mg^{2+}, H_2	Сурьма	Sb_2O_4, HCl
Медь	Cu_2^{2+}, Cu^{2+}, HCl	Хром	1) Cr^{3+}, Cr^{2+}
Мышьяк	H_3AsO_4, HCl		2) CrO_4^-, HCl
		Цинк	Zn^{2+}, H_2, Cl^- (следы)

Сообщалось, что при взаимодействии висмута с горячей хлорной кислотой происходили взрывы (см. главу IV, стр 62).

Некоторые соли хлорной кислоты описаны Рудорфом и Гофманом[51]. Эти соли могут быть приготовлены обменной реакцией хлорной и серной кислот в соответствующих солях серной кислоты. Кристаллическую структуру этих соединений описал Рудорф[52].

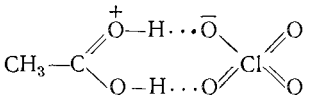
Сакурада и Окамура[53] в работе о молекулярных соединениях целлюлозы определили, что соединение хлорной кислоты с целлюлозой имеет состав $2(C_6H_{10}O_5)_n \cdot nHClO_4 \cdot 2nH_2O$.

ДРУГИЕ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХЛОРНУЮ КИСЛОТУ

Хлорная кислота нашла широкое применение для приготовления смесей с уксусной кислотой, используемых в гальванических ваннах. Поэтому проведено несколько исследований системы хлорная кислота—уксусная кислота—вода. Такие работы, касающиеся взрывоопасных смесей, рассмотрены в главе XI.

Жолли[54] вычислил энтропию ионизации уксусной кислоты путем измерения теплоты нейтрализации ацетата натрия хлорной кислотой в уксуснокислом растворе. Это определение основано на предположении, что хлорная кислота полностью ионизирована в безводной уксусной кислоте. Основанием для такого утверждения послужило изучение диссоциации $HClO_4$ Кольтгофом и Уилмэном[55], использовавших для этого кондуктометрические измерения. Авторы установили, что в растворе уксусной кислоты хлорная кислота ведет себя как сильный электролит: частично

диссоциирована на ионы, частично находится в виде ионных пар:



Измерениями тех же авторов установлено, что эквивалентная электропроводность быстро уменьшается с повышением концентрации $HClO_4$ и сравнительно медленно увеличивается при добавлении воды. Хлорная кислота оказалась в этих условиях гораздо более сильной кислотой, чем бромистоводородная, серная, соляная и азотная кислоты, сила которых уменьшается в порядке их перечисления.

В 1948 г. Каган[56] произвел калориметрическое определение теплоты смешения $HClO_4 \cdot 2{,}5H_2O$ и уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте. Он нашел, что теплота смешения 20 *ккал/моль* была именно такой, какую ожидали получить при реакции образования безводных хлорной и уксусной кислот.

Смит и Эллиот[57], применяя в качестве индикаторов α-нафтолбензоил и *о*-нитроанилин, вычислили функцию кислотности Гаммета H_0 для разбавленных растворов ряда сильных кислот в ледяной уксусной кислоте. Используя данные Кольтгофа и Уилмэна по электропроводности, они подсчитали, что константа диссоциации хлорной кислоты в растворе ледяной уксусной кислоты составляет $9 \cdot 10^{-7}$. Это было интерпретировано как результат диссоциации ионной пары. При добавлении к раствору воды устанавливается равновесие:

$$CH_3COOH \cdot H^+ClO_4^- + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ClO_4^- + CH_3COOH$$

Можно предположить, что обе ионные пары диссоциируют приблизительно одинаково. Поэтому добавление воды вызывает лишь небольшое изменение общей концентрации ионов.

Большое число взрывов холодных смесей хлорной и уксусной кислот показывает, что диссоциация в этих растворах резко отличается от диссоциации хлорной кислоты в водных растворах.

Вязкость, электропроводность и плотность систем, образованных хлорной кислотой с уксусной, монохлоруксусной и дихлоруксусной кислотами, были определены Сумароковой и Усановичем[58–61], а системы хлорная кислота—трихлоруксусная кислота—Сумароковой с сотр.[61,62].

Система хлорная кислота — уксусная кислота[58]

Измерения проводились при 20, 35 и 50 °С. Кривые, выражающие зависимость вязкость—концентрация, во всех случаях имеют максимумы при содержании в системе 32,54 мол.·% $HClO_4$. Вид

соответствующих кривых, характеризующих зависимость электропроводность—концентрация, показывает изменение электропроводности при переходе от чистой хлорной кислоты к чистой уксусной кислоте. Сначала электропроводность возрастает до максимума при 82,95 мол. % $HClO_4$, затем она снижается до минимума при 32,54 мол. % $HClO_4$, снова повышается до небольшого максимума при 12,14 мол. % $HClO_4$ и, наконец, падает, достигая электропроводности чистой уксусной кислоты.

Плотность системы по мере перехода от чистой хлорной кислоты к чистой уксусной кислоте равномерно уменьшается. Так, при 20 °С получены следующие данные:

Концентрация $HClO_4$, мол. %	Плотность, *г см*
100	1,7716
51,17	1,5746
4,65	1,1176

Система хлорная кислота—монохлоруксусная кислота[59]

При 20 °С определению максимума вязкости мешает кристаллизация монохлоруксусной кислоты. При 35 и 50 °С кривые вязкости характеризуются максимумами по достижении концентрации хлорной кислоты около 32,7 мол. %; максимальные значения вязкости равны соответственно 5,881 и 2,441 *спз*. Кривые электропроводности имеют максимумы приблизительно при 80 мол. % HClO , максимальные значения электропроводности при 20, 35 и 50 °С составляют 0,05261, 0,06360 и 0,07778 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Электропроводность хлорной кислоты равна 0,0025 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а электропроводность уксусной кислоты—менее 0,001 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Кривая $1/\rho$ (ρ—плотность, $г/см^3$) является выпуклой по отношению к оси концентраций. При 20 °С величина $1/\rho$ возрастает от 0,57 $см^3/г$ (100 вес. % HClO) до 0,66 $см^3/г$ (20 вес. % $HClO_4$).

Система хлорная кислота — дихлоруксусная кислота[60]

Для этой системы кривые, выражающие зависимость вязкость—концентрация, имеет S-образную форму. Вязкость хлорной и дихлоруксусной кислот составляет: при 20 °С—0,46 и 4,2 *спз*; при 35 °С —0,39 и 2,6 *спз*; при 50 °С—0,32 и 1,79 *спз*. Как видно, данные о вязкости хлорной кислоты значительно ниже соответствующих данных Уика, помещенных в табл. 6 (см. стр. 33). Максимумы на кривых электропроводности довольно резко выражены при концентрации 79,5 мол. % $HClO_4$; при 20, 35 и 50 °С максимальные значения электропроводности равны соответственно 0,02587, 0,02620 и 0,02618 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Кривая $1/\rho$ в зависимости от концентрации характеризуется слабо выраженной S-образной формой. Плотность хлорной и дихлоруксусной кислот при 20 °С составляет 1,778 и 1,526 $г/см^3$.

Система хлорная кислота — трихлоруксусная кислота[61 62]

Кривые вязкости—выпуклые по отношению к оси концентраций, и вязкость непрерывно возрастает при переходе от хлорной кислоты к трихлоруксусной кислоте. Уменьшение вязкости при повышенных температурах более четко выражено для высоких концентраций трихлоруксусной кислоты. Кривые электропроводности имеют аналогичный характер, но электропроводность падает равномерно и быстро в том же направлении. При переходе от $HClO_4$ к CCl_3COOH температурный коэффициент электропроводности в интервале от 50 до 60 °С быстро возрастает. График зависимости произведения электропроводности на вязкость от концентрации дает почти линейное понижение (с небольшой выпуклостью к оси концентраций) в направлении от хлорной кислоты к трихлоруксусной. Величина $1/\rho$ возрастает при переходе от $HClO$ к CCl_3COOH по кривой, вогнутой по отношению к оси состава.

Свойства смесей хлорной и трихлоруксусной кислот при 60 °С приведены в табл. 9

Таблица 9

Свойства смесей хлорной и трихлоруксусной кислот при 60 °С
(по данным Сумароковой с сотр.[61,62])

Свойства	Концентрация $HClO_4$, мол. %		
	79,7	54,6	23,7
Вязкость, *спз*	0,793	1,511	2,836
Электропроводность $\varkappa$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ . . .	0,00566	0,00125	0,00098
$d\varkappa/dT$, %	0,79	4,45	11,48
Плотность, $г/см^3$	1,656	1,6533	1,6177

В результате рассмотрения кривых вязкости, электропроводности, температурного коэффициента электропроводности и произведения вязкости на электропроводность как функции концентрации Сумарокова и Грушкин[62] пришли к заключению, что в системе присутствуют следующие соединения: $CH_2ClCOOH \cdot 2HClO_4$, $CHCl_2COOH \cdot HClO$, $CHCl_2COOH \cdot 2HClO$ и $2CH_3COOH \cdot HClO_4$. Ни одно из этих соединений, однако, не было выделено.

Диаграммы вязкости для описанных выше систем были изучены Удовенко и Усановичем[63]. Эти исследователи полагают, что наличие максимумов и перегибов на кривых вязкости можно лучше всего объяснить относительной диссоциацией или взаимодействием соединения с растворителем. Так, причиной наблюдаемого максимума на кривой вязкости в системе уксусная кислота—

хлорная кислота может служить взаимодействие соединения $CH_3COOH \cdot HClO_4$ с уксусной кислотой. Аналогично S-образный вид кривой вязкости системы хлорная кислота—дихлоруксусная кислота может быть результатом большей степени ассоциации дихлоруксусной кислоты, чем соединения, образованного дихлоруксусной и хлорной кислотами.

Ганч и Лэнгбейн[64] получили эквимолекулярное кристаллическое соединение $CH_3COOH \cdot HClO_4$, плавящееся при 41 °С.

Система хлорная кислота — серная кислота

Усанович, Сумарокова и Удовенко[65] определили одновременно электропроводность, вязкость и поверхностное натяжение смесей хлорная кислота—серная кислота. Вязкость при 0, 10 и 25 °С сначала немного возрастает в направлении от чистой хлорной кислоты до концентрации 50 мол. % H_2SO_4, а затем быстро увеличивается, достигая вязкости чистой серной кислоты. Кривые электропроводности проходят через максимум примерно при 33 мол. % H_2SO_4. Кривые поверхностного натяжения весьма слабо вогнуты и довольно хорошо соответствуют уравнению Уатмота:

$$\sigma = [\sigma_x X + (1 - X)\sigma_y] R$$

где X—мольная доля H_2SO_4;

R—поправочный коэффициент, подсчитываемый с помощью кривой плотности.

На основании исследований сделано заключение, что компоненты системы не взаимодействуют друг с другом.

Диссоциация в некоторых неводных растворителях

Определены константы диссоциации и эквивалентная электропроводность растворов хлорной кислоты в ряде растворителей. Результаты некоторых измерений приведены в табл. 10.

Таблица 10

Константы диссоциации и эквивалентная электропроводность λ_0 растворов хлорной кислоты в различных растворителях

Растворитель	$-\lg K$	λ_0 $см^2 \cdot ом^{-1}$
Муравьиная кислота[66]	0,28 (хингидронный электрод)	—
	0,56 (стеклянный электрод)	—
Пиридин[67]	3,23	—
Метиловый спирт[68]	Сильный электролит	—
Этиловый спирт[68]	То же	—
Ацетон[68]	»	—
Нитрометан[69]	—	127
Нитробензол[70]	—	43

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Smith, J. Am. Chem. Soc., **75**, 184 (1953).
2. H. Wyk, Z. anorg. Chem., **48**, 1 (1906).
3. М. Усанович, Т. Сумарокова, Acta Physicochim., **21**, 836 (1946).
4. O. Redlich, E. Holt, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., **66**, 13 (1944).
5. R. Fonteyne, Natuurw. Tijdschr., **20**, 112 (1938).
6. R. Fonteyne, Natuurw. Tijdschr., **21**, 6 (1939).
7. A. Simon, Z. Elektrochem., **49**, (10), 413 (1943).
8. A. Simon, H. Reuther, G. Kratzsch, Z. anorg. allg. Chem., **239**, 329 (1938).
9. A. Simon, M. Weist, Z. anorg. allg. Chem., **268**, 301 (1952).
10. O. Goehler, G. Smith, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 55 (1931).
11. D. Vorländer, E. Kaascht, Ber., **56B**, 1162 (1923).
12. M. Berthelot, C. r., **93**, 240 (1881).
13. А. Спрысков, ДАН СССР, **100**, 937 (1955).
14. E. Arlman, Rec. trav. chim., **58**, 871 (1939).
15. M. Berthelot, Ann. chim. phys., **27** (5), 214 (1882).
16. М. Усанович, Т. Сумарокова, В. Удовенко, Acta Physicochim., **11**, 505 (1939).
17. H. Wyk, Z. anorg. Chem., **32**, 115 (1902).
18. L. Brickwedde, J. Res. Nat. Bur. Stand., **42**, 309 (1949).
19. D. Berthell, N. Sheppard, J. Chem. Phys., **21**, 1421 (1953).
20. Kakiuchi, Yoshinobu, Komatsu, Hachiro, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 380 (1952).
21. Kakiuchi, Yoshinobu, Shono, Hisao, Komatsu, Hachiro, Kigoshi, Kunihiko, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 102 (1952).
22. D. Millen, E. Vaal, J. Chem. Soc., **1956**, 2913.
23. R. Richards, J. Smith, Trans. Farad. Soc., **47**, 1261 (1951).
24. G. Smith, O. Goehler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 58 (1931).
25. F. Lee, G. Carpenter, J. Phys. Chem., **63**, 279 (1959).
26. Kakiuchi, Yoshinobu, Shono, Hisao, Komatsu, Hachiro, Kigoshi, Kunihiko, J. Chem. Phys., **19**, 1069 (1951).
27. R. Taylor, G. Vidale, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5999 (1956).
28. H. Roscoe, Proc. Roy. Soc., XI, 493 (1862).
29. G. Smith, W. Koch, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 52 (1931).
30. C. Goodeve, A. Marsh, J. Chem. Soc., **1937**, 1816.
31. K. Michelsen, Acta Chem. Scand., **6**, 1289 (1952).
32. G. Smith, O. Goehler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 61 (1931).
33. A. Markham, J. Am. Chem. Soc., **63**, 874 (1941).
34. L. Clark, G. Putnam, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3445 (1949).
35. K. Emster, Z. anorg. Chem., **52**, 270 (1907).
36. A. Simon, частное сообщение.
37. J. Pearce, A. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3075 (1933).
38. R. Robinson, O. Baker, Trans. Proc. Roy. Soc. New Zealand, **76**, 250 (1946).
39. R. Robinson, R. Stockes, Trans. Farad. Soc., **45**, 612 (1949).
40. C. Nero, W. Eversole, J. Phys. Chem., **45**, 388 (1941).
41. G. Smith, C. Lamplough, Chem. Anal. **41**, 7 (1952).
42. D. Davis, Chem. Proc. Eng., **16**, 194 (Feb. 1953).
43. G. Vinal, D. Craig, J. Res. Nat. Bur. Stand., **13**, 695 (1934).

44. Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ, **24**, 237 (1954).
45. A. Garrett, J. Welsh, S. Woodruff, R. Cooper, J. Heiks, J. Phys. Coll. Chem., **53**, 505 (1949).
46. A. Garrett, S. Woodruff, J. Phys. Coll. Chem., **55**, 477 (1951).
47. G. Smith, Anal. Chim. Acta, **8**, 397 (1943).
48. G. Smith, «Mixed Perchloric Sulfuric and Phosphoric Acids and Their Applications in Analysis, 2nd ed., G. Frederick Smith Chemical Company. 1952, p. 52.
49. G. Smith «Mixed Perchloric, Sulfuric and Phospohric Acids and Their Applications in Analysis, 2nd ed., G. Frederick Smith Chemical Company, 1952, p. 17.
50. J. Reedy, Trans. Illinois State Acad. Sci., **36**, 129 (1943).
51. W. Rüdopff, U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem., **238**, 1 (1938).
52. W. Rüdorff, Z. physik. Chem.. B**45**, 42 (1939).
53. J. Sakurada, S. Okamura, Koll. Z., 81, 199 (1937).
54. W. Jolly, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6199 (1952).
55. J. Kolthoff, A. Willman, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1007 (1934).
56. E. Kahane, C. r., **227**, 841 (1948).
57. T. Smith, J. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3566 (1953).
58. М. Усанович, Т. Сумарокова, ЖОХ, **17**, 1415 (1947).
59. М. Усанович, Т. Сумарокова, ЖОХ, **17**, 163 (1947).
60. Т. Сумарокова, М. Усанович, ЖОХ, **17**, 157 (1947).
61. Т. Сумарокова, М. Усанович, Acta Physicochim., **21**, 841 (1946).
62. Т. Сумарокова, З. Грушкин, ЖОХ, **16**, 1991 (1946).
63. В. Удовенко, Отдел. техн. наук АН СССР, Институт машиноведения. Совещание по вопросам вязкости жидкостей и коллоидных растворов, **2**, 89 (1944); М. Усанович, там же, стр. 85.
64. A. Hantzsch, W. Langbein, Z. anorg. allg. Chem., **204**, 193 (1932).
65. М. Усанович, Т. Сумарокова, В. Удовенко, Acta Physicochim., **11**, 505 (1939).
66. А. Шкодин, Н. Измайлов, Н. Дзюба, ЖОХ, 23, 27 (1953).
67. M. Davies, Trans. Farad. Soc., **31**, 1561 (1935).
68. D. Murray-Rust. H. Hartley, Proc. Roy. Soc. (London), **A126**, 84 (1929).
69. C. Wright, D. Murray-Rust, H. Hartley, J. Chem. Soc., **1931**, 199.
70. D. Murray-Rust, H. Hadow, H. Hartley, J. Chem. Soc., **1931**, 215.

Глава III

ПЕРХЛОРАТЫ МЕТАЛЛОВ

ПЕРХЛОРАТЫ АММОНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Перхлораты элементов первой группы периодической системы и перхлорат аммония представляют собой белые кристаллические твердые вещества. Некоторые термодинамические свойства этих соединений приведены в табл. 11.

Таблица 11

Некоторые термодинамические свойства перхлоратов аммония и щелочных металлов в стандартных условиях*

Перхлорат	Растворимость[1] *г*/100 *г* H_2O	Плотность *г*/*см*³	C_p^0	S^0	ΔH^0	ΔF^0
NH_4ClO_4	24,922	1,9520	—	-	—69,42	—
$LiClO_4$	59,710	2,4290	—	—	—91,77	—
$NaClO_4$	209,600	2,5357[2]	—	—	—92,18	—
$KClO_4$	2,062	2,5298	26,33	36,10	—103,60	-72,70
$RbClO_4$	1,338	2,9000	—	38,40	—103,87	-73,19
$CsClO_4$	2,000	3,3270	25,71	41,89	—103,86	—73,28

* Стандартные условия - температура 25 °С (298,15 °К), абсолютное давление 1 *atm*. Здесь и далее (за некоторыми исключениями) C_p^0 — молярная теплоемкость, *кал*/*моль*·*град*; S^0 -энтропия, *кал*/*моль*·*град*; ΔH^0 – теплота образования, *ккал*/*моль*; ΔF^0 — свободная энергия образования, *ккал*/*моль*. — *Доп. ред.*

Все эти соединения, кроме перхлората лития, являются диморфными; температуры превращения их из ромбической формы в кубическую помещены в табл. 12 (стр. 44).

Данные о структуре кристаллов и магнитной восприимчивости этих перхлоратов приведены в книге Меллора[3]. Четко выраженную температуру плавления имеет только перхлорат лития. Остальные перхлораты разлагаются при температуре, близкой к температуре плавления или ниже ее. Некоторые термодинамические свойства перхлоратов аммония и щелочных металлов в растворах приведены в табл. 13 (стр. 45).

Таблица 12

Фазовые превращения перхлоратов аммония и щелочных металлов

Перхлорат	Температура °С	Равновесные формы (фазы)
NH_4ClO_4	240[4,5]	Ромбическая — кубическая
$LiClO_4$	247[6]	Твердая — жидкая
$NaClO_4$	313[4], 308[5]	Ромбическая — кубическая
$KClO_4$	300[5]	То же
$RbClO_4$	281[4], 279[5]	»
$CsClO_4$	224[4], 219[5]	»

Теплота образования перхлоратов металлов приближается к теплоте образования их хлоридов, вследствие чего реакция

$$MClO_4 \longrightarrow MCl + 2O_2$$

(M—металл) характеризуется небольшим тепловым эффектом. Поэтому перхлораты, особенно перхлораты легких металлов, представляют значительный интерес в качестве твердых окислителей для ракетных топлив. Данные о содержании кислорода в перхлоратах аммония и щелочных металлов помещены ниже:

	Содержание кислорода вес, %
NH_4ClO_4	54,5
$LiClO_4$	60,1
$NaClO_4$	52,2
$KClO_4$	46,1
$RbClO_4$	34,6
$CsClO_4$	27,5

Кислород, содержащийся в перхлорате аммония, не может быть, однако, полностью использован для сгорания топлива: часть его должна расходоваться на сгорание иона аммония.

Мэрвин и Вулавер[7] изучили термическое разложение перхлоратов лития, натрия и калия наряду с другими перхлоратами. Исследованиями авторов установлено, что при разложении образуются хлориды и выделяется кислород только в этих трех случаях. Кривые потерь веса в зависимости от температуры имеют резкий излом в начале разложения и затем характеризуются изотермической областью уменьшения веса.

Перхлораты чрезвычайно хорошо растворимы в органических растворителях. В табл. 14 (стр. 46) приведены данные о растворимости перхлоратов аммония и щелочных металлов в некоторых растворителях при 25 °С.

Таблица 13

Некоторые термодинамические свойства перхлоратов аммония и щелочных металлов в растворах

(по данным Россини с сотр.[8])

Перхлорат	Раствор	S^0	$\Delta H°$	$\Delta F°$
NH_4ClO_4	В 500 *моль* H_2O		—63,200	
	∞		—63,150	
$NaClO_4$	Стандартное состояние*	57,9	—88,690	—65,16
	В 400 *моль* H_2O		—88,760	
	600		—88,730	
	1 000		—88,700	
	2 000		—88,680	
	5 000		—88,670	
	∞		—88,690	
	В метиловом спирте		—94,600	
	В этиловом спирте		—92,600	
$KClO_4$	Стандартное состояние*	68,0	—91,450	—70,04
	В 500 *моль* H_2O		—91,580	
	600		—91,549	
	700		—91,532	
	800		—91,518	
	900		—91,507	
	1 000		—91,499	
	1 500		—91,474	
	2 000		—91,461	
	3 000		—91,447	
	4 000		—91,441	
	5 000		—91,437	
	8 000		—91,43[illegible]	
	10 000		—91,433	
	20 000		—91,434	
	50 000		—91,438	
	100 000		—91,442	
	200 000		—91,444	
	500 000		—91,446	
	∞		—91,450	
$RbClO_4$	Стандартное состояние*	73,20	—90,300	—70,02
$CsClO_4$	Стандартное состояние*	75,30	—90,600	—69,98

* Предполагаемая моляльность раствора $m = 1$ (1 *моль* в 1000 *г* H_2O, или в 55,51 *моль* H_2O)

Таблица 14

Растворимость перхлоратов аммония и щелочных металлов в органических растворителях при 25 °С (в г/100 г растворителя)[1,9]

Растворитель	Перхлораты					
	NH_4ClO_4	$LiClO_4$	$NaClO_4$	$KClO_4$	$RbClO_4$	$CsClO_4$
Метиловый спирт	6 862	182.25	51,355	0,1051	0,06	0,093
Этиловый спирт . .	1,907	151,76	14,705	0,012	0,009	0,011
н-Пропиловый спирт	0,3865	105,00	4,888	0,01	0,006	0,006
н-Бутиловый спирт	0,017	79,31	1,864	0,0045	0,002	0,006
Изобутиловый спирт	0,1272	58,05	0,786	0,005	0,004	0,007
Ацетон	2.26	136,52	51,745	0,1552	0,095	0,15.
Уксусноэтиловый эфир	0,032	95,12	9,649	0,0015	0,016	Нераств.
Этиловый эфир . .	Нераств.	113,72	Нераств	Нераств.	Нераств.	Нераств.
Этилендиамин . . .	—	—	30,1	2,81	—	—
Моноэтаноламин .	—	—	90,8	1,36	—	—
Этиленгликоль . .	—	—	75,5	1,03	—	—

Растворимость перхлоратов в первых восьми растворителях найдена Уилардом и Смитом[1], а в остальных — Исбином и Кобе[9]. Аналитическое определение перхлората калия основано на его низкой растворимости в этиловом спирте.

Результаты измерения[10] молекулярной, катионной и анионной магнитной восприимчивости перхлоратов первой группы элементов помещены в табл. 15.

Таблица 15

Магнитная восприимчивость перхлоратов первой группы элементов

Перхлорат	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^6$		
	молекулярная	катионная	анионная
NH_4ClO_4	46,3	18	28,3
$LiClO_4$	32,8	4,2	28,7
$NaClO_4$	37,6	9,2	28,4
$KClO_4$	47,4	18,5	28,9
$CsClO_4$	69,9	41	28,9

Электропроводность водных растворов перхлоратов лития, натрия и калия при 25 °С была определена Джонсом[11], который подсчитал, что предельная электропроводность перхлоратного аниона $\lambda_-=67{,}32\pm0{,}06$ *см*$^2\cdot$*ом*$^{-1}$ *г-экв*$^{-1}$. Путем измерения коэффициентов преломления растворов хлорной кислоты и перхлоратов натрия и аммония Мазуччелли и Верспилло[12] вывели разницу между молекулярными рефракциями перхлоратного и хлоридного анионов, которая составила $6{,}66\pm0{,}06$ *см*^{3}. Матиас и Фило[13] установили, что для хлоратов и перхлоратов лития и натрия молекулярные рефракции хлоратных и перхлоратных анионов, определенные экспериментально при различных концентрациях этих ионов в растворе, соответствуют величинам, полученным теоретически.

Перхлорат аммония

Перхлорат аммония представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, имеющее плотность 1,95 *г/см*^{3}. Коэффициенты преломления кристаллов[14] составляют 1,4824; 1,4828 и 1,4868, а молекулярная рефракция равна 17,22 *см*^{3}. Перхлорат аммония получают двойной обменной реакцией между перхлоратом натрия и хлористым аммонием[15] и последующей кристаллизацией безводной соли из воды. Фазовая диаграмма системы хлористый натрий—перхлорат аммония—вода приведена Шумахером и Стерном[15]. Гидраты NH_4ClO_4 неизвестны, но с аммиаком он образует соединение $NH_4ClO_4\cdot3NH_3$, неустойчивое при комнатной температуре[16].

Растворимость перхлората аммония в жидком аммиаке[17] при 25 °С составляет 137,93 *г*/100 *г* NH_3. Данные по растворимости NH_4ClO_4 в воде помещены в табл. 16.

Таблица 16

Система H_2O—NH_4ClO_4

(по данным Фрита[18])

Твердая фаза	Температура °С	Состав раствора, *г*/100 *г*	
		NH_4ClO_4	H_2O
NH_4ClO_4	0	10,74	89,26
NH_4ClO_4	25	20,02	79,98
NH_4ClO_4	45	28,02	71,98
NH_4ClO_4	60	33,64	66,36
NH_4ClO_4	75	39,45	60,55
NH_4ClO_4 + лед	−2,7	9,8	90,2

Фрит[18] приводит исчерпывающие сведения о равновесии в системе перхлорат натрия—сульфат аммония—перхлорат аммония—сульфат натрия—вода при 25 и 60 °С. Диаграмма равновесия этой системы изображена на рис. 4.

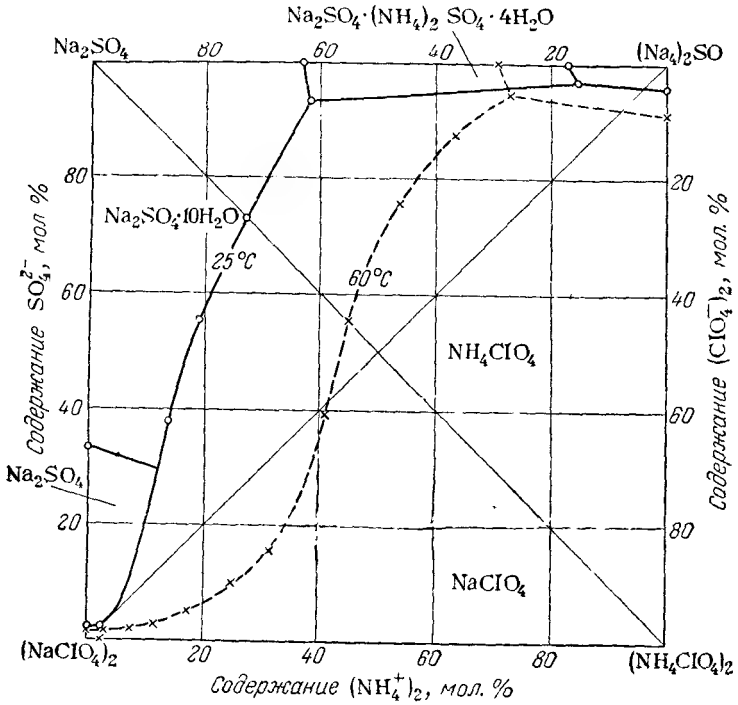


Рис. 4. Диаграмма равновесия системы $NaClO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—NH_4ClO_4—Na_2SO_4—H_2O при 25 и 60 °С (по данным Фрита[18]).

Биркумшоу с сотр.[19–21], изучая возможность использования перхлората аммония в качестве окислителя в ракетных топливах, подробно исследовали процесс его термического разложения. Они нашли, что при температуре ниже 300 °С распад протекает по схеме:

$$4NH_4ClO_4 \longrightarrow 2Cl_2 + 3O_2 + 8H_2O + 2N_2O$$

При температуре выше 300 °С содержание окиси азота становится заметным и постепенно возрастает; при температуре, равной 425 °С уравнение

$$10NH_4ClO_4 \longrightarrow 2{,}5Cl_2 + 2N_2O + 2{,}5NOCl + HClO_4 + 1{,}5HCl + \\ + 18{,}75H_2O + 1{,}75N_2 + 6{,}375O_2$$

хорошо согласуется с данными[22] газового анализа. Так как окись азота взаимодействует с хлором, ее определяли в виде хлористого нитрозила.

Было обнаружено, что при температуре ниже 290 °С разлагается только 28—30% перхлората аммония, а остаток представляет собой неразложившийся перхлорат. Обработка этого остатка водяным паром «омолаживает» NH_4ClO_4, и при последующем нагревании разложение возобновляется. Испытание многих других растворителей позволило установить, что «омолаживающее» действие растворителя пропорционально растворимости в нем перхлората при 25 °С.

Определены три разных значения энергии активации для разложения перхлората аммония. Энергия активации, равная 29,6 *ккал/моль*, найдена при температуре ниже 240 °С, а величина 18,9 *ккал/моль*—при температуре выше 240 °С. Это изменение соответствует переходу кристаллов из ромбической формы в кубическую (см. табл. 12). Для области температур 400—440 °С энергия активации составляет 73,4 *ккал/моль*. При таких температурах сублимация протекает быстрее, чем разложение твердой фазы и высокой энергией активации характеризуется, следовательно, разложение перхлората аммония в паровой фазе. Область плохой воспроизводимости данных наблюдается при 300—380 °С; полагают, что наличие этой области вызвано разрушением в процессе испарения поверхности кристаллов, вследствие чего обрываются цепи реакций разложения твердого вещества.

Жилеспи[23] выполнил криоскопические измерения для перхлората аммония в серной кислоте и нашел в среднем трехкратную депрессию температуры замерзания. Он предположил, что происходящая при этом реакция может быть выражена следующим уравнением:

$$NH_4ClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow NH_4^+ + HClO_4 + HSO_4^-$$

Наблюдалось, что раствор дымит на воздухе, вероятно, вследствие выделения свободной хлорной кислоты.

Плотность растворов перхлората аммония в воде[24] и в водной хлорной кислоте[25] была определена при 15 и 25 °С. Данные по электропроводности растворов перхлората аммония в безводной синильной кислоте[26] и нитрометане[27] показывают, что к этим растворам применимо уравнение Дебая—Хюкеля—Онзагера. Константа диссоциации перхлората аммония в растворе жидкого аммиака[28] составляет $5{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Перхлораты щелочных металлов

В литературе имеются противоречия по вопросу о том, обладают ли перхлораты щелочных металлов определенными точками

плавления. В некоторых справочниках[29, 30] приведены температуры плавления перхлоратов натрия и калия, но нет соответствующих констант для перхлоратов рубидия и цезия. Гордон и Кэмпбелл[4] указывают температуры плавления перхлоратов всех щелочных металлов, определенные методом дифференциального термического анализа. Термогравиметрическими исследованиями Мэрвина и Вулавера установлено, что резкий излом на кривых температура—вес для перхлоратов натрия и калия отвечает температурам, весьма близким к сообщенным в литературе точкам плавления. Поэтому наиболее вероятно, что жидкости, полученные при наблюдавшихся температурах плавления, являлись эвтектиками перхлоратов и продуктов их разложения.

Перхлорат лития плавится при 247 °С и не разлагается с заметной скоростью до тех пор, пока температура не поднимется выше 400 °С. Таким образом, $LiClO_4$—единственный из перхлоратов щелочных металлов, о котором можно сказать, что он обладает четко выраженной температурой плавления.

Тригидрат является обычной формой перхлората лития. Молярная теплота гидратации[31] составляет 14,2 *ккал/моль* и гидратную воду весьма трудно удалить. Берглунд и Силлен[32] нашли, что некоторое количество гидратной воды еще оставалось в образце, выдержанном в течение 12 *ч* при 300 °С. Смитс[32] идентифицировал три аммиаката перхлората лития, содержащих 2, 3 и 5 молекул аммиака на молекулу соли.

Сообщают[33], что в результате исследования молекулярной структуры тригидрата перхлората лития и безводных перхлоратов лития и калия была определена точная геометрическая форма аниона перхлората. Электропроводность и вязкость растворов перхлората лития в системе метанол—ацетон при умеренных концентрациях и низких температурах измерены Сирсом с сотр.[34]. Симмонс и Рап[35] нашли растворимость перхлората лития в воде при 0—172 °С и плотность насыщенных растворов в пределах от 0 до 40 °С; плотность ненасыщенных растворов определили Мазучелли и Росси[36].

Пуллин и Поллок[37] опубликовали данные о растворимости перхлоратов лития и серебра в ряде органических растворителей; ими получены спектры растворов этих солей в ацетоне. Было замечено, что в таких растворах некоторые полосы поглощения ацетона расщепляются на две характерные линии; исходя из относительной интенсивности линий, авторы пришли к заключению, что в растворе присутствуют комплексные ионы типа $[Li(CH_3COCH_3)_2]^+$ или $[Ag(CH_3COCH_3)_2]^+$. При 25 °С измерены коэффициенты диффузии перхлоратов лития и калия[38], осмотические коэффициенты и коэффициенты активности перхлоратов лития и натрия[39, 40].

Для разбавленных растворов перхлората лития в циклогексаноле[41] были произведены криоскопические и кондуктометрические определения, которые показали, что $LiClO_4$ является сильным электролитом в этом растворителе. Электропроводность растворов перхлоратов лития и натрия в метаноле[42] и этаноле[43] определил Копли с сотр., а в этаноле и ацетоне—Кох и Фриволд[41]. Вольден и Хилджерт[44] сообщили данные об электропроводности перхлоратов лития, натрия и калия в гидразине, а Котс и Тэйлор[45]—в синильной кислоте. Райт и его сотр.[27] изучили растворы многих перхлоратов (включая соли аммония, лития и натрия) в нитрометане. Они нашли, что графики, выражающие зависимость электропроводности от квадратного корня из концентрации, имеют характерный изгиб в области низких концентраций; поэтому экстраполяция значений электропроводности при бесконечном разбавлении растворов дает очень неточные результаты. Влияние перхлората лития на взаимную растворимость воды и *н*-бутилового спирта было исследовано Дюран-Геселеном и Дюкло[46].

Перхлорат натрия образует с аммиаком тетрааммиакат[16], а с водой—моногидрат; теплота гидратации[31] составляет 2,01 *кал/моль*.

Водные растворы перхлората натрия подробно изучены Мазучелли и Про[25]. Эти авторы исследовали также растворы $NaClO_4$ в растворах хлорной кислоты и сообщили данные о растворимости и кажущихся удельных объемах соли. Корнек и Дикли[47] описали систему вода—перхлорат натрия—хлористый натрий. Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности растворов перхлората натрия были определены Робинсоном и Стоксом[40]. Получены спектры Рамана[48] для водных растворов $NaClO_4$.

Рефрактометрические измерения[14] показали, что коэффициенты преломления кристаллов перхлората натрия равны 1,4606; 1,4617 и 1,4731, а молекулярная рефракция составляет 13,58 $см^3$. Джонс[49] определил электропроводность, диссоциацию и температурный коэффициент электропроводности водных растворов $NaClO_4$ при 0—65 °С. Пограничные потенциалы жидкости и постоянство коэффициентов активности в растворах перхлората натрия в хлорной кислоте изучены Бидерманом и Силленом[50].

Карнаухов[51] исследовал водную взаимную систему натриевых и аммониевых солей хлорной и азотной кислот, а также входящие в нее тройные системы: нитрат натрия—нитрат аммония—вода; нитрат аммония—перхлорат натрия—вода; нитрат натрия—перхлорат натрия—вода; перхлорат натрия—перхлорат аммония—вода. Были изучены твердые фазы, выделяющиеся из указанных систем; при этом найдено, что среди прочих соединений они содержат $7NH_4ClO_4 \cdot NaClO_4$ и несколько твердых растворов. Изотерма растворимости системы перхлорат натрия—перхлорат аммония—вода при 25 °С характеризуется выделением

трех твердых фаз: NH_4ClO_4, твердых растворов $7NH_4ClO_4 \cdot NaClO_4$ в $NaClO_4$ и $NaClO_4 \cdot H_2O$.

Измерена электропроводность растворов перхлората натрия в метаноле[42], этаноле[43], гидразине[44], синильной кислоте[45], нитрометане[1] и диметилформамиде[34]. В системе перхлорат натрия—перхлорат бария[52] имеется эвтектика с температурой плавления 310 °С при содержании перхлората бария 43 мол. %. Обнаружено эффективное действие смеси перхлората натрия и ацетилхлорида в уксусном ангидриде при ацетилировании в ядро эфиров фенола[53].

Коэффициенты преломления[14] кристаллов перхлората калия составляют 1,4717; 1,4724 и 1,476; молекулярная рефракция равна 15,37 $см^3$. Джонс[49] определил электропроводность, диссоциацию и температурный коэффициент электропроводности водных растворов перхлората калия при 0—65 °С, а Дено и Перизолло[54] — коэффициенты активности. Измерена электропроводность растворов перхлората калия в диметилформамиде[34], цианистом водороде[45] и гидразине[44].

Перхлорат калия не образует ни гидратов, ни аммиакатов. Опубликованы данные о его растворимости[55] при температурах до 265 °С. Система хлористый калий—перхлорат калия—вода была изучена[56] при 150, 175, 200, 225 и 250 °С и определены политермы. Растворимость $KClO_4$ в растворах различных солей измерена Бозортом[57]. Систему перхлорат калия—фторборат калия — вода исследовали Рей и Митра[58].

Вследствие высокого содержания кислорода и неспособности к образованию гидратов перхлорат калия считают пригодным для использования в качестве окислителя в твердом ракетном топливе. Поэтому было детально изучено термическое разложение перхлората калия. Симхен с сотр.[59] нашли, что чистый $KClO_4$ начинает разлагаться при 580 °С. Биркумшоу и Филипс[60] исследовали разложение весьма подробно и нашли потерю в весе при 530 °С. Реакция, по-видимому, весьма сложна и воспроизводимость ее результатов низка. При разложении получаются вместе хлораты и хлориды и, вероятно, одновременно происходит образование эвтектики из перхлората и продуктов реакции.

Харви с сотр.[61] изучили кинетику изотермического разложения перхлората калия под давлением выделяющегося кислорода при постоянном объеме. Они описали фазовую диаграмму системы перхлорат калия—хлорид калия—хлорат калия. Из сопоставления кинетических данных в пределах от 556 до 582 °С было найдено, что разложение протекает по двум реакциям первого порядка. Сначала происходит распад твердой фазы, предшествующий образованию жидкой фазы, а затем—разложение жидкой фазы, которое начинается после того, как закончится расплавление образца. Относительные скорости обеих реакций зависят от

концентрации перхлората калия. Кинетические данные, полученные при этом исследовании, помещены ниже:

Фаза	Энергия активации *ккал/моль*	A^* *сек*$^{-1}$	Энтропия активации *кал/моль·град*
Твердая	70,5±0,4	$2{,}36\cdot10^{13}$	0,6
Жидкая	70,5± 0,4	$1{,}31\cdot10^{15}$	8,6

* Эмпирическая постоянная—так называемый «фактор частоты» в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции. — *Доп. ред.*

Исследование изотермического разложения перхлората калия при постоянном давлении кислорода было проведено Роджерсом и Уэссинком[62]. Эти авторы установили, что скорость разложения не зависит от давления кислорода и реакции, протекающие в твердой и жидкой фазах, имеют первый порядок. Они предложили следующий механизм разложения:

$$KClO_4 \longrightarrow KClO_3 + \frac{1}{2}O_2 \text{ (определяет скорость процесса)}$$

$$KClO_3 \longrightarrow \frac{3}{4}KClO_4 + \frac{1}{4}KCl \text{ (протекает быстро)}$$

Ниже приведены соответствующие кинетические константы:

Фаза	Энергия активации *ккал/моль*	Энтропия активации *кал/мол·град*	A *сек*$^{-1}$
Твердая	98,4± 10,5	36,6±14,2	$1{,}8\cdot10^{21}$
Жидкая	80,7±4,3	21,0±5,8	$6{,}8\cdot10^{17}$

Константы скорости для твердой фазы, полученные Харви с сотр. и Роджерсом и Уэссинком, одинаковы приблизительно при 495 °С, а константы для жидкой фазы совпадают при 543 °С. Система трудна для изучения, поэтому наблюдается значительный разброс экспериментальных данных.

Окисление сажи перхлоратом калия[63] протекает плавно в пределах от 320 до 385 °С. Реакция, по-видимому, имеет первый порядок, энергия активации составляет 40±4 *ккал/моль*. Интересно, что эта энергия активации значительно ниже энергии активации для разложения только перхлората. При окислении сажи хлористый калий действует как ингибитор. Поэтому для процесса характерны две скорости: одна—в начале реакции, вторая—на последующих стадиях, когда становится заметным ингибирующее влияние KCl.

Детальные исследования реакций между перхлоратом калия и различными формами углерода[64] показали, что эти реакции более сложны, чем казалось ранее. Эмпирическое выражение скорости, содержащее степень $^1/_3$, не нашло еще теоретического объяснения.

Патаи и Райбенбах[65] проводили с помощью перхлората калия ароматизацию циклических углеводородов при 350—380 °С. Отличные выходы нафталина достигнуты обработкой по этому методу тетралина. Были также получены, хотя и со значительно более низкими выходами, бензол из циклогексена, фенол из циклогексанола или циклогексанона и *м*-крезол из 3-метилциклогексанона.

ПЕРХЛОРАТЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ*

Безводные перхлораты щелочноземельных металлов могут быть приготовлены путем нагревания перхлората аммония с соответствующими окислами или карбонатами[66]. Реакция протекает быстрее и при более низких температурах для более основных металлов.

Очень мало сведений известно относительно перхлората бериллия. Он был получен указанным выше методом, однако в литературе не опубликованы данные о его физических и химических свойствах.

Сведения о термодинамических константах перхлоратов щелочноземельных металлов также немногочисленны. Определены[7] теплоты образования $Mg(ClO_4)_2$ и $Ba(ClO_4)_2$; исходя из теплот растворения и ионных теплот образования, приблизительно подсчитаны[31] теплоты образования $Ca(ClO_4)_2$ и $Sr(ClO_4)_2$. Ниже приведены теплоты образования этих перхлоратов:

	$\Delta H°$, *ккал/моль*
$Mg(ClO_4)_2$	—140,6
$Ca(ClO_4)_2$	—178 (прибл.)
$Sr(ClO_4)_2$	—184 (прибл.)
$Ba(ClO_4)_2$	—192,8

Ни один из безводных перхлоратов щелочноземельных металлов не имеет четко выраженной температуры плавления. При термическом анализе перхлоратов магния и кальция[4] кривые температур характеризуются температурными остановками, которые могут быть приняты за температуры плавления или разложения гидратов. Калориметрическими определениями[7] установлено, что перхлорат кальция аналогично перхлоратам щелочных металлов разлагается с образованием хлористого кальция. При разложении гексагидрата перхлората магния наблюдается заметная потеря в весе без резкого излома кривой температура—вес; продуктом распада является окись магния.

* Наряду со свойствами перхлоратов щелочноземельных металлов (Ca, Sr и Ba) в этом разделе рассматриваются свойства перхлоратов магния и бериллия.—*Прим. ред.*

Другое исследование[67] термического разложения перхлоратов магния, кальция и бария показало, что в случае перхлората магния конечным продуктом является $(MgCl)_2O$. Кальциевая соль в результате разложения дает хлористый кальций со следами окиси кальция, а бариевая соль—только хлористый барий.

Растворимость перхлоратов щелочноземельных металлов и магния в различных растворителях была измерена Уилардом и Смитом[1] (табл. 17).

Таблица 17

Растворимость перхлоратов щелочноземельных металлов и магния в воде и органических растворителях при 25 °С

(в *г*/100 *г* растворителя)[1]

Растворитель	Перхлораты			
	$MgClO_4$	$CaClO_4$	$SrClO_4$	$BaClO_4$
Вода	99,601	188,60	309,67	198,33
Метиловый спирт	51,838	237,38	212,01	217,06
Этиловый спирт	23,962	166,24	180,66	124,62
н-Пропиловый спирт	73,400	144,92	140,38	75,654
н-Бутиловый спирт	64,366	113,54	113,49	58,168
Изобутиловый спирт	45,497	56,961	77,87	56,226
Ацетон	42,888	61,860	150,06	124,67
Уксусноэтиловый эфир	70,911	75,623	136,93	112,95
Этиловый эфир	0,2908	0,2607	Нераств.	Нераств.

Все перхлораты щелочноземельных металлов и магния образуют с водой и аммиаком соответствующие гидраты и аммиакаты (аналогичные данные о перхлорате бериллия отсутствуют). Определены теплоты образования некоторых из этих соединений (табл. 18).

Таблица 18

Гидраты и аммиакаты перхлоратов щелочноземельных металлов и магния

Соединение	ΔH^*	Соединение	ΔH^*
$Mg(ClO_4)_2\ 2H_2O$	13,509[69]	$Sr(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$	13,2[31]
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$	24,724[68]	$Ba(ClO_4)_2\ 3H_2O$	8,63[31]
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	32,708[69]	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$	99,1[67]
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	38,37[31]	$Ca(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$	72,6[67]
$Ca(ClO_4)_2\ 4H_2O$	15,485[31]	$Sr(ClO_4)_2\ 6NH_3$	64,9[67]
$Sr(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	9,5[31]	$Ba(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$	54,3[67]

* Теплота образования из безводного соединения и воды или аммиака, *ккал/моль* исходного вещества.

В дополнение к соединениям, указанным в табл. 18, сообщалось о существовании следующих аммиакатов[68]:

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 2NH_3$	$Sr(ClO_4)_2 \cdot 10NH_3$
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 2NH_3$	$Sr(ClO_4)_2 \cdot 12NH_3$
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 3NH_3$	$Ba(ClO_4)_2 \cdot 2NH_3$
$Sr(ClO_4)_2 \cdot NH_3$	$Ba(ClO_4)_2 \cdot 5NH_3$
$Sr(ClO_4)_2 \cdot 2NH_3$	$Ba(ClO_4)_2 \cdot 9NH_3$
$Sr(ClO_4)_2 \cdot 7NH_3$	

Аммиакаты стронция $Sr(ClO_4)_2 \cdot 10NH_3$ и $Sr(ClO_4)_2 \cdot 12NH_3$ не стойки при комнатной температуре. Указание о соединении $Mg(ClO_4)_2 \cdot 7NH_3$, вероятно, является результатом типографской ошибки, а существование $Ca(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3$ оспаривалось[68, 70].

Теплота гидратации перхлората магния от безводной соли до гексагидрата больше теплоты гидратации пятиокиси фосфора до ортофосфорной кислоты. Поэтому можно было ожидать, что $Mg(ClO_4)_2$ будет таким же эффективным осушителем, как и пятиокись фосфора; это подтвердилось исследованиями Смита с сотр.[69] Большое сродство перхлората магния к воде служит, по-видимому, причиной расхождения данных о его растворимости в этиловом эфире. Уилард и Смит[1] сообщили о растворимости 0,2908 *г* $Mg(ClO_4)_2$ в 100 *г* эфира (см. табл. 17). Позднее Роули и Сэлер[71] установили, что растворимость перхлората магния равна 0,06%, а прежние завышенные данные объясняются присутствием влаги. Третье значение растворимости (20—25%) было найдено[32] в 1948 г. Следует отметить, что при работах с перхлоратом магния необходимо, чтобы растворитель и растворимое вещество не содержали воды.

Уилард и Смит[72] сообщили о существовании тригидрата перхлората магния, что оспаривается Молесом и Рокуэро[73], которые пришли к заключению, что предполагаемый тригидрат в действительности является смесью кристаллов. Копеланд и Брэг[74] в результате подробного изучения гидратов $Mg(ClO_4)_2$ не обнаружили существования тригидрата. Эти исследователи измерили упругость паров воды для следующих равновесных систем при 23 °С:

$$Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O \rightleftarrows Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O \quad (8{,}15 \pm 0{,}54) \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

$$Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O \rightleftarrows Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O \quad (20{,}9 \pm 1{,}1) \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Давление паров воды над насыщенным раствором составило $81 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*, а верхний предел давления для равновесия между безводной солью и дигидратом—$0{,}56 \cdot 10^{-3}$ *мм рт. ст.*

Установлено[71], что эфиры образуют с перхлоратом магния моно-, ди- и триэфираты, обладающие высокими теплотами рас-

творения. Найдено также, что моноэфират устойчив при нагревании выше 100 °С.

Растворимость перхлоратов магния, кальция и стронция в воде[75] была измерена при 0—50 °С. Между температурой и растворимостью и между $\lg\mu$ (μ — количество грам-молекул вещества) и $1/T$ установлена линейная зависимость. Парциальные молярные энтальпии и энтропии этих перхлоратов подсчитаны, исходя из наклона кривых $\lg\mu$ и $1/T$. Измерения pH водных растворов перхлоратов показали, что водородный показатель является сложной функцией молярности[109].

Магнитная восприимчивость перхлоратов второй группы элементов определена Пако и Штольцем[10] (табл. 19).

Таблица 19

Магнитная восприимчивость перхлоратов второй группы элементов

Перхлорат	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^6$		
	молекулярная	катионная	анионная
$Mg(ClO_4)_2$	65,0	10,1	27,5
$Ca(ClO_4)_2$	70,5	16,0	27,2
$Sr(ClO_4)_2$	81,4	24,5	28,5
$Ba(ClO_4)_2$	94,7	38,2	28,3

Перхлораты магния, кальция, стронция и бария образуют комплексы с 6 молекулами пиридина[77]. Все эти комплексы, за исключением соединения магния, расплываются на воздухе и весьма гигроскопичны. О гидроксиперхлоратах магния, кальция и бария сообщили Хэйк и Шнелл[78]. Они были приготовлены растворением окислов металлов в соответствующих перхлоратах. Изучены pH, содержание окислов и спектры поглощения растворов полученных комплексов. Путем рентгеноскопического анализа установлено, что твердые фазы представляют собой основные соли.

Водные растворы перхлоратов щелочноземельных металлов и магния были использованы в качестве растворителей для целлюлозы[79, 80].

Способы приготовления и свойства перхлората магния, а также возможности его применения в качестве осушителя подробно изучены Гилардом и Смитом[72]. Были определены спектры Рамана монокристаллов перхлората магния[81, 82].

Бакарелла с сотр.[76] исследовали абсорбцию аммиака и паров органических жидкостей безводным перхлоратом магния при 25 °С. Они нашли, что метанол, этанол, ацетон, пиридин, ацетонитрил, нитрометан и аммиак количественно поглощаются этой солью. Абсорбция 1,4-диоксана и хлороформа не была количественной. На этой основе предполагают, что перхлорат магния может быть общим реагентом для паров полярных соединений.

Таблицы проверенных значений осмотических коэффициентов и коэффициентов активности перхлората магния опубликованы Стоксом[83] в 1948 г. Была измерена электропроводность растворов перхлората магния в *н*-пропиловом и изопропиловом спиртах[84], в системе метанол—ацетон[85], в воде[86] и в ацетоне, метиловом спирте и в нитрометане[87]. Определена также электропроводность растворов перхлората кальция в ацетоне[87].

Были найдены[88] также следующие основные кальциевые соли: $3Ca(OH)_2 \cdot Ca(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $Ca(OH)_2 \cdot Ca(ClO_4)_2 \cdot 2—4H_2O$ и установлена их кристаллическая структура[89]. Опубликованы данные[90] о коэффициентах адиабатического сжатия водных растворов перхлоратов кальция и стронция. Измерена электропроводность растворов перхлората стронция в системе метанол—ацетон[85].

Смит[91] описал приготовление тригидрата перхлората бария и его применение в качестве осушителя. Рефрактометрическими определениями установлено, что коэффициенты преломления кристаллов тригидрата[14] равны 1,533 и 1,532, а молекулярная рефракция составляет 41,60 *см*^{3}. Описано[92] приготовление безводного перхлората бария и его использование в качестве осушителя и поглотителя аммиака. Аммиакаты перхлората бария подробно изучены Смитсом[93], измерившим их равновесные давления диссоциации при различных температурах (табл. 20).

Таблица 20

Давление диссоциации аммиакатов перхлората бария

Равновесная система	Давление аммиака (*мм рт. ст.*) при температуре, °С							
	—79	—21,5	0	20	40	60	75	80
$Ba(ClO_4)_2$—$Ba(ClO_4)_2 \cdot 2NH_3$	—	—	4	8	20	54	106	130
$Ba(ClO_4)_2 \cdot 2NH_3$—$Ba(ClO_4)_2 \cdot 5NH_3$ . . .	—	4	16	60	182	—	—	—
$Ba(ClO_4)_2$ $5NH_3$—$Ba(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$ . . .	—	28	64	125	190	—	—	—
$Ba(ClO_4)_2 \cdot 2NH_3$—$Ba(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$ . . .	—	—	—	—	—	434	780	—
$Ba(ClO_4)_2$ $6NH_3$—$Ba(ClO_4)_2 \cdot 9NH_3$ . . .	2	120	390	—	—	—	—	—

Изучался электролиз перхлората бария в ряде органических растворителей и определена электропроводность полученных растворов в фурфуроле, целлозольве и этиленгликоле[94].

Кристаллы безводного перхлората бария переходят из α-формы в β-форму при 284 °С и из β-формы в γ-форму при 360 °С. С перхлоратом натрия он образует эвтектику[52], плавящуюся при 310 °С. Эвтектика содержит 43 мол. % перхлората бария. Сообщалось[95] о наличии основной соли $Ba(OH)ClO_4$.

ПЕРХЛОРАТЫ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Кроме перхлоратов металлов, описанных в предыдущих разделах, было получено значительное количество перхлоратов других металлов и изучены возможности их применения для различных целей. Однако сведения о термодинамических характеристиках этих соединений крайне ограничены.

Как правило, перхлораты полностью растворимы в воде и во многих органических растворителях. Чени и Манн[94] определили примерные растворимости (табл. 21) ряда перхлоратов в фурфуроле, целлозольве (моноэтиловом эфире этиленгликоля) и в воде.

Таблица 21

Растворимость перхлоратов металлов в различных растворителях (*г*/100 *см*³ растворителя)[94]

Соединение	Фурфурол	Целлозольв	Вода
$Ba(ClO_4)_2$	50	100	—
$Cd(ClO_4)_2\ 6H_2O$	80	145	478
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	70	100	—
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20	—	259
$Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	60	110	292
$Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	90	130	268
$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	60	100	267
$Ni(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20	35	—
$AgClO_4$	40	125	540
$Pb(ClO_4)_2$	25	105	—
$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	85	130	—

Те же исследователи измерили электропроводность некоторых из этих соединений в фурфуроле и целлозольве и небольшого количества солей—в пиридине и этиленгликоле. Они нашли ряд электродных потенциалов в фурфуроле и целлозольве (по отношению к потенциалу $Pb-Pb^{2+}$-электрода, равному −0,122 *в*) и электролитически осадили некоторые металлы из растворов их перхлоратов в указанных растворителях.

Синха и Рэй[77] получили пиридиновые комплексы некоторых перхлоратов металлов. Их формулы и свойства приведены в табл. 22.

Таблица 22

Комплексы пиридина и перхлоратов металлов[77]

Соединение	Свойства
$AgClO_4 \cdot 4C_5H_5N$	Бесцветные кубические кристаллы. Довольно стабильны
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 4C_5H_5N$	Мелкие фиолетово-синие кристаллы. Стабильны, не гигроскопичны
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$	Бесцветные кристаллы. Исключительно гигроскопичны
$Ca(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$	Бесцветные кристаллы. Расплываются на воздухе. Не стабильны
$Sr(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$	Бесцветные кристаллы. Расплываются на воздухе. Не стабильны
$Ba(ClO_4)_2\ 6C_5H_5N$	Бесцветные кристаллы. Расплываются на воздухе, но меньше, чем соединения Ca и Sr. Более стабильны
$Zn(ClO_4)_2 \cdot 4C_5H_5N$	Бесцветные гексагональные пирамиды. Довольно стабильны, не гигроскопичны
$Cd(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$	Стабильные бесцветные кристаллы. Не расплываются на воздухе
$Hg(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$	Бесцветные кристаллы. Не гигроскопичны. Вполне стабильны
$Mn(ClO_4)_2 \cdot 8C_5H_5N$	Лиловые кристаллы. Не расплываются на воздухе. Частично гидролизуются водой
$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$	Светло-зеленые кристаллы. Стабильны. Не очень гигроскопичны
$Co(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$	Розовые гексагональные призмы. Растворимы в хлороформе. Довольно стабильны

Вест[96] определил кристаллическую структуру гексагидратов перхлоратов ряда двухвалентных металлов. Соединения, перечисленные в табл. 23, имеют гексагональную структуру, что можно вывести, исходя из тригидрата перхлората лития, путем удаления половины атомов лития и замены оставшейся части металлом. Образуются кристаллы-двойники, причем решетка вода—перхлорат непрерывна вследствие высокой симметрии, а решетка металла с более низкой симметрией прерывается в местах двойниковой плоскости. Гексагидрат перхлората двухвалентной ртути образует тригональные кристаллы и имеет показатели преломления 1,511 и 1,509, а гексагидрат перхлората меди—моноклинные кристаллы с $n_p = 1{,}495$, $n_m = 1{,}505$ и $n_g = 1{,}522$.

Таблица 23

Кристаллическая структура некоторых перхлоратов металлов с переменной валентностью[96]

Металл в гексагидрате перхлората	Показатели преломления		Параметры ячейки, Å (гексагональная система)	
	n_g	n_p	a	c
Mn	1,492	1,475	15,70	5,30
Fe	1,493	1,478	15,58	5,24
Co	1,510	1,490	15,52	5,20
Ni	1,518	1,498	15,46	5,17
Zn	1,508	1,487	15,52	5,20
Cd	1,489	1,480	15,92	5,30

Хэйк и Шнелл[78] приготовили основные перхлораты магния, кальция, бария, кадмия, цинка и двухвалентных свинца, ртути и меди, растворяя окислы в соответствующих перхлоратах. Изучение спектров поглощения полученных комплексных растворов и составление рентгенограмм твердых фаз показало, что при этом образуются основные соли.

Ниже приводится краткое описание отдельных соединений.

Перхлорат алюминия. Соль образует гидраты с 3, 6, 9 и 15 молекулами воды. Гидраты с малым содержанием воды крайне гигроскопичны, и получить безводную соль обезвоживанием гидрата очень трудно.

Молес и Барсиа[97] опубликовали данные о плотности различных гидратов. Для гидратов с 15, 9, 6 и 3 молекулами воды плотность соответственно равна 1,764; 1,924; 2,020 и 2,145 *г/см*^{3}; плотность безводной соли 2,209 *г/см*^{3}. Те же авторы сообщили температуры плавления для гидратов с 15, 9 и 6 молекулами воды (76,2; 85,3 и 120,8 °С). Тригидрат не является истинным гидратом: при плавлении он разлагается, вода же входит в состав аниона.

Безводную соль можно приготовить из тригидрата путем высушивания его при 145—155 °С над пятиокисью фосфора в вакууме[98], а также перегонкой безводной хлорной кислоты над безводным хлористым алюминием с удалением избытка $HClO_4$ током азота[99]. В последнем случае соединение загрязнено небольшим количеством хлористого алюминия. Дальнейшая очистка перхлората алюминия перекристаллизацией из органических растворителей затруднительна, так как его растворимость в них очень велика. Почти теоретический выход безводного перхлората алюми-

ния может быть достигнут при взаимодействии безводного хлористого алюминия с перхлоратом серебра в органическом растворителе, например метаноле или бензоле[100].

Зиновьев и Клудинова[67] сообщали о разложении гексагидрата при нагревании. По их данным, температура плавления соли составляет 82 °С. Обезвоживание происходит одновременно с гидролизом при 178 °С; при этом образуется основная соль $Al(OH)(ClO_4)_2$. Две конечные стадии разложения быстро следуют одна за другой при 262 и 264 °С. В результате получается Al_2O_3. Мэрвин и Вулавер[7] также нашли, что конечным продуктом распада является окись алюминия. Измерения электропроводности перхлората алюминия в водном растворе показывают, что в разбавленных растворах соль полностью ионизирована[101]. Электропроводность определяли в нитробензоле, ацетонитриле и целлозольве. При электролизе этих растворов осадить алюминий не удалось[99, 102]. Опубликованы данные о спектре Рамана для водных растворов этого перхлората[81].

Перхлорат сурьмы. Эта соль была получена Фихтером и Дженни[103] в виде тригидрата взаимодействием свежеосажденной гидроокиси $Sb(OH)_3$ с хлорной кислотой. При нагревании выше 60 °С перхлорат в значительной степени разлагается с образованием высших окислов сурьмы.

Перхлорат висмута. Между висмутом и хлорной кислотой происходит интересная реакция[104]. Если висмут погрузить в хлорную кислоту и затем нагревать раствор над пламенем, на поверхности металла образуется коричневатый защитный слой, который при дальнейшем нагревании бурно взрывается, оставляя чистую поверхность. Если висмут активировать нагреванием в хлорной кислоте, а потом охладить и оставить в кислоте, обязательно рано или поздно произойдет взрыв. При оставлении в течение некоторого времени на воздухе или при погружении в воду коричневый слой исчезает и висмут перестает быть взрывоопасным. Точно выяснено, что взрыв происходит на поверхности, но природа его неизвестна.

Пентагидрат перхлората висмута может быть получен медленным растворением окиси висмута в 40%-ной хлорной кислоте[103]. Путем растворения этой соли в воде и выпаривания над хлористым кальцием образуется $BiOClO_4 \cdot 3H_2O$, который при дальнейшем высушивании легко переходит в $BiOClO_4 \cdot H_2O$. Последняя молекула воды легко удаляется сушкой при 80—100 °С.

Смит[105] измерил электропроводность растворов перхлората висмута и его различных основных солей и привел данные по э. д. с. ряда полуэлементов висмута.

Хольмквист[106] изучил диссоциацию растворов перхлората висмута с хингидронным электродом. Он предположил, что в растворе

существуют комплексы $Bi_2(OH)_4(ClO_4)_2$ и $Bi_2(OH)_5ClO_4$ и выделил соединение $Bi_2(OH)_3OClO$.

Опубликованы данные о спектре Рамана для водного раствора перхлората висмута[81].

Перхлорат кадмия. Джена и Прасад[107] измерили потенциалы перхлората кадмия. Они нашли, что соль, вплоть до концентрации 0,1 *М*, полностью диссоциирована в водном растворе. Она образует комплекс с шестью молекулами аммиака[108]. Спектр Рамана кристаллической соли показывает, что кристаллы имеют тригональную симметрию[82]. Найдено, что pH водного раствора является сложной функцией молярности[109].

Перхлорат кобальта. Перхлорат трехвалентного кобальта[110] был получен из перхлората двухвалентного кобальта электролизом, а также фторированием при 0 °С. Экстракция перхлората двухвалентного кобальта из водных растворов октанолом-2 изучена Муром с сотр.[111].

Перхлорат хрома. Эта соль образует гидраты с 3, 5, 6, 9 и 10 молекулами воды[112]. Их получали взаимодействием гидроокиси хрома с хлорной кислотой.

Перхлорат меди. Теплота образования перхлората меди[113] в водном растворе составляет −19,0 *ккал/моль*. Соль образует гидраты с 2, 4, 6 и 7 молекулами воды[114]. Плотность гексагидрата при 23 °С равна 2,225 *г/см*^{3}, а его растворимость составляет 54,3%. Молярная теплота растворения составляет—4,6 *ккал/моль*. Смитс[115] изучил систему перхлорат меди—хлорная кислота—вода с точки зрения образования комплексных кислых солей. Однако такие комплексы не были найдены. По данным этого исследователя, температура плавления гексагидрата равна 82,3 °С. При выпаривании выше этой температуры образуется тетрагидрат. Бик и Гольдвассер[116] получили основную соль $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6CuO \cdot H_2O$ электрометрическим титрованием растворов перхлората меди гидроокисью натрия. В растворе было найдено соединение, оказавшееся гексаоксиперхлоратом меди[117]. Были изучены магнитные свойства водных растворов перхлората меди[118]. Портилло[119] приготовил комплексные соединения:

$Cu(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3\ 2H_2O$ $Cu(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$

$Cu(ClO_4)_2\ 4NH_3$ $Cu(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$

$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$ $3Cu(ClO_4)_2 \cdot 10NH_3$

$Cu(ClO_4)_2\ 5NH_3\ 2H_2O$

и определил для каждого из них плотность, растворимость, криоскопическую постоянную и теплоту растворения.

Эфраим и Болле[120] измерили давление аммиака над комплексным соединением перхлората меди с шестью молекулами аммиака

в зависимости от температуры и нашли теплоту диссоциации, которая составила 9,8 *ккал/моль*.

Теплоты диссоциации пиридиновых комплексов $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6C_5H_5N$ и $Cu(ClO_4)_2 \cdot 4C_5H_5N$ были измерены Синха и Рэем[195]. По диаграмме зависимости $\log p$ от $1/T$ они равнялись соответственно 8450 и 11640 *кал/моль*. Те же исследователи сообщили о составе и стабильности этих комплексов в водных растворах[121].

Перхлорат галлия. Фостер[122] получил соединения $Ga(ClO_4)_3 \cdot 9{,}5H_2O$ и $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ растворением галлия в горячей концентрированной хлорной кислоте. Свойства этих соединений описаны. Перхлорат галлия образует в неводных растворителях комплекс с мочевиной[123] состава $Ga[CO(NH_2)_2](ClO_4)_3$, плавящийся при 179 °С. В воде мочевина осаждает $Ga(OH)_3$. При обезвоживании гидратов перхлората галлия было получено основное соединение, предполагаемый состав которого $3Ga_2O_3 \cdot Ga(ClO_4)_3$. Был измерен коэффициент активности перхлората галлия в водных растворах[124] и изучены изостатические свойства[125].

Перхлораты железа. Линдстренд[126] получил гексагидрат перхлората двухвалентного железа в виде длинных зеленых кристаллов воздействием 70%-ной хлорной кислоты на сульфид железа FeS в атмосфере двуокиси углерода или азота; выход гексагидрата 45%. Растворимость этого соединения в воде составляет 978 *г/л* при 0 °С и 1161 *г/л* при 60 °С, растворимость в этаноле при 20 °С равна 865,4 *г/л*. Гексагидрат может быть окислен воздухом в водном растворе.

Декагидрат перхлората трехвалентного железа был получен по реакции между гидроокисью железа $Fe(OH)_3$ и избытком 70%-ной хлорной кислоты. Он растворяется в воде в количестве 1198 *г/л* при 0 °С и 1570 *г/л* при 60 °С. Константа гидролиза для реакции

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [FeOH]^+ + H^+$$

также найдена Линдстрендом[127].

Перхлорат двухвалентного железа был использован в качестве восстановителя в ледяной уксусной кислоте для определения трехокиси хрома и перманганата натрия[128]. Разложение перхлората трехвалентного железа при нагревании изучено Мэрвиным и Вулавером[7] (с применением методов весового анализа), которые установили, что конечным продуктом распада является Fe_2O_3.

Гидролиз перхлората трехвалентного железа был изучен Линдстрендом[129]. Он измерил константу гидролиза и определил, что тепло, выделяющееся по реакции

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [FeOH)^{2+} + H^+$$

составляет 18,2 *ккал*.

Саттон[130] с помощью спектрофотометрического метода получил доказательства образования комплекса между ионом трехвалентного железа и ионом перхлората в растворах, концентрация ионов в которых более единицы.

Канис с сотр.[131, 132] сообщали о растворении железа в хлорной кислоте и о соединениях, получающихся по этой реакции. Вейнланд и Лебих[133] приготовили некоторые органические комплексы перхлората железа.

Перхлорат свинца. Методы получения и свойства перхлората свинца и основной соли $Pb_3(OH)_4(ClO_4)_2$ были описаны Уиллардом и Кесснером[134]. Перхлорат образует гидраты с одной и двумя молекулами воды. Безводная соль получена из тригидрата постепенным высушиванием над пятиокисью фосфора. Безводный раствор соли в метиловом спирте обладает взрывчатыми свойствами.

Растворимость перхлората свинца в воде при 27 °С составляет 81,472 *г*/100 *г* раствора, плотность насыщенного раствора 2,7753 *г*/*см*^{3}. Тиль и Штоль[135] предложили использовать водный раствор перхлората свинца вместо раствора Туле для определения плотности веществ.

Поступали сообщения о ряде основных перхлоратов свинца; свойства этих солей были изучены[136-139]. Первый известный комплекс аниона перхлората получен из перхлората свинца[138].

Перхлорат марганца. Соль образует светло-розовые, расплывающиеся игольчатые призмы[140] состава $Mn(ClO)_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллы плавятся при 155 °С и начинают разлагаться при 165 °С, выделяя водяной пар, кислород и окислы хлора. Разложение протекает быстро при 230 °С, конечный продукт разложения—двуокись марганца. Безводную соль в чистом состоянии выделить не удалось.

Перхлорат одновалентной ртути. Соль образует два гидрата[141], один с четырьмя и другой—с двумя молекулами кристаллизационной воды. Температура перехода одного гидрата в другой составляет 36 °С. Гидролиз протекает в три стадии; конечным продуктом является закись ртути. В сильно концентрированных растворах наблюдается аномальная диссоциация, что доказывается как кондуктометрическим, так и потенциометрическим определениями. Сведения о pH водного раствора опубликованы в литературе[109].

Перхлорат никеля. Эфраим[142] изучил комплексное соединение перхлората никеля с 6 молекулами аммиака и определил теплоту его диссоциации. Видимый спектр соли в водном растворе был определен Веерайя и Кureши[143]. Изучена экстракция перхлората никеля из водных растворов[111] октанолом-2.

Перхлорат палладия. Эта соль, вначале известная только в растворе водной хлорной кислоты, была впервые выделена Ливингстоном[144] в виде расплывающегося, кристаллического тетрагидрата. Ее получили растворением палладиевой губки в концентрированной азотной кислоте и последующим нагреванием с 72%-ной хлорной кислотой до появления дыма. Был определен спектр поглощения и электропроводность в 1 *М* растворе $HClO_4$.

Перхлораты редкоземельных металлов. Сообщалось о спектрах с длинами волн от 260 до 1200 *ммк* для водных растворов перхлоратов празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, эрбия и иттербия[145]. Спеддинг и Яффе[146] определили числа переноса, эквивалентные электропроводности, коэффициенты активности и плотность водных растворов перхлоратов указанных восьми редкоземельных металлов.

Вилке-Дерфурт и Шлипхаке[147] получили гексаантипирин-перхлораты лантана, неодима, церия, празеодима и иттрия. Эти исследователи приготовили также гексагидрат перхлората неодима, окрашенный в розовый цвет. Данное соединение при 170 °С теряет большую часть гидратной воды и становится исключительно гигроскопичным.

Попытка получения твердого перхлората церия путем концентрирования его водного раствора не увенчалась успехом[148]. Из очень концентрированного раствора при 100 °С кристаллизовалось основное соединение с вероятной формулой $Ce_2O_3(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Изучение спектра поглощения в области ультрафиолетовых лучей[149] в водных растворах перхлората трехвалентного церия дало доказательства существования комплексного иона $[CeClO_4]^{2+}$. Были подсчитаны термодинамические константы реакции

$$Ce^{3+} + ClO_4^- \rightleftharpoons [CeClO_4]^{2+}$$

Сообщалось об исследовании реакции фотохимического восстановления перхлоратов четырехвалентного церия до перхлоратов трехвалентного церия[150] и обратных реакций окисления[151]. Изучалось окисление этанола[152] и бутандиола-2,3[153] перхлоратом четырехвалентного церия.

Саркар[154, 155] сообщил об октагидрате перхлората гадолиния, очень расплывающемся соединении, и описал его. Были определены спектр Рамана[81], кажущаяся молекулярная рефракция, дисперсия, объем и парциальный молекулярный объем перхлората лантана в водном растворе[156].

Перхлорат родия. О гексагидрате перхлората родия сообщили Эйрс и Форрестер[157]. Это светло-желтые, игольчатые гигро-

скопичные кристаллы. С помощью рентгеновских лучей определена их кубическая гранецентрированная решетка.

Перхлорат селена. Основное соединение $Se(OH)_3ClO_4$ было получено Арлманом[158] путем растворения селенистой кислоты в хлорной кислоте. Это вещество плавится при 33 °С и крайне гигроскопично. Теплота его растворения составляет 4,8 *ккал*, теплота образования из кислот равна 11,4 *ккал*, теплота образования из простых веществ составляет —149 *ккал*[159].

Перхлорат серебра. Этот перхлорат можно получить или нагреванием азотнокислого серебра с большим избытком 72%-ной хлорной кислоты и последующей отгонкой азотной кислоты и перекристаллизацией из воды, или взаимодействием окиси серебра с хлорной кислотой, концентрированием раствора и кристаллизацией соли. Перхлорат серебра чрезвычайно гигроскопичен и образует моногидрат, который может быть обезвожен при 43 °С.

Безводная соль очень светочувствительна, но присутствие небольших количеств хлорной кислоты оказывает стабилизующее действие. В 100 *г* воды при 25 °С растворяется 557 *г* перхлората серебра. Смит и Ринг[160] определили в области температур от 0 до 35 °С растворимость, плотность и показатели преломления насыщенных растворов перхлората серебра.

Теплота образования соли равна —7,75 *ккал/моль*[161]. Таким образом, она значительно менее стабильна, чем хлорид серебра, теплота образования которого составляет —30,4 *ккал/моль*. Вследствие такой нестабильности при размалывании или разламывании осадков этой соли после фильтра наблюдаются взрывы. Бринкли[162] сообщил о сильном взрыве, который произошел при разламывании осадка перхлората серебра, полученного перекристаллизацией из бензола. В данном случае детонация вызвана присутствием продукта присоединения бензола. Хейн[163] наблюдал взрыв, происшедший при измельчении в ступке полученного на фильтре осадка перхлората серебра. При анализе хлорной кислоты, из которой приготовляли $AgClO_4$, не обнаружили ни хлорида, ни хлората, ни органических соединений. Применявшееся азотнокислое серебро содержало только спектроскопические следы меди и железа. Присутствие эфирата в осадке после фильтра исключалось. Поэтому был сделан вывод, что взрыв вызван исключительно действием перхлората серебра.

Эта соль привлекла к себе особое внимание благодаря превосходной растворимости в органических растворителях, в том числе в ароматических углеводородах. Она растворима в толуоле, бензоле, нитробензоле, хлорбензоле, глицерине и ледяной уксусной кислоте. Перхлорат серебра нерастворим в хлороформе, четыреххлористом углероде и лигроине[164]. Растворимость $AgClO_4$ в некоторых органических растворителях приведена в табл. 24.

Таблица 24

Растворимость перхлората серебра в органических растворителях, при 25 °С

Растворитель	Растворимость г/100 г растворителя	Литература
Бензол	5,28	*165*
Толуол	101	*166*
Анилин	5,28	*167*
Пиридин	26,4	*168*

Перхлорат серебра применяли для приготовления смесей безводной хлорной кислоты с различными органическими соединениям. Через раствор перхлората серебра в органическом растворителе пропускали сухой хлористый водород. Осаждался хлорид серебра, в растворе оставалась смесь хлорной кислоты и растворителя. Мазучелли и Росси[36] измерили при 15 и 25 °С плотность 5-, 10- и 15%-ных водных растворов. Плотность растворов при 15 °С определяется уравнением

$$d = 0{,}99913 + 7{,}9183 \cdot 10^{-3}p + 8{,}762 \cdot 10^{-5}p^2 - 5{,}35 \cdot 10^{-7}p^3$$

в котором p—содержание безводной соли (вес. %). Была измерена теплота разбавления водных растворов перхлората серебра[169]. Хилл с сотр.[165-167] изучали системы: перхлорат серебра—вода—бензол; перхлорат серебра—вода—толуол и перхлорат серебра—вода—анилин. Маки[168] исследовал систему перхлорат серебра—вода—пиридин. Для всех этих систем даны тройные фазовые диаграммы. Перхлорат серебра образует следующие комплексы:

$AgClO_4 \cdot C_6H_6$	$AgClO_4 \cdot 6C_6H_5NH_2$
$AgClO_4 \cdot C_7H_8$	$AgClO_4 \cdot 2C_5H_5N$
$AgClO_4 \cdot C_6H_5NH_2$	$AgClO_4 \cdot 4C_5H_5N$
$AgClO_4 \cdot 2C_6H_6NH_2$	$4AgClO_4 \cdot 9C_5H_5N$
$AgClO_4 \cdot 3C_6H_5NH_2$	$AgClO_4 \cdot 3C_4H_8O_2$ (диоксан)

Прозен и Трюблуд[170] определили кристаллическую структуру соединения $AgClO_4 \cdot 3C_4H_8O_2$.

Робертсон[171] нашел, что раствор перхлората серебра в бензоле, насыщенном водой, содержит молекулы типа $(AgClO_4 \cdot H_2O)_3$. Эта система не подчиняется закону распределения. Была измерена электропроводность растворов перхлората серебра в ряде органических растворителей (табл. 25).

Таблица 25

Эквивалентная электропроводность λ_0 перхлората серебра в органических растворителях

Растворитель	λ_0 $см^2\ ом^{-1}$	Литература	Растворитель	λ_0 $см^2\ ом^{-1}$	Литература
Ацетон	181,55	*172*	Бензол.	150	*172, 173*
Ацетон + 1% пиридина	167,42	*172*	Нитрометан . . .	116	*27*
			Метиловый спирт	121,15	*42*
Ацетон + 1% пиколина	166,33	*172*	Этиловый спирт .	51,45	*43*
			Нитробензол . . .	38,4	*174*
Ацетон + 1% коллидина	166,16	*172*	Фурфурол	50	*94*
Пиридин	81,9	*172*	Целлозольв . . .	35 (прибл.)	*94*

В большинстве из указанных растворов перхлорат серебра слабо диссоциирован, но в жидких фтористом водороде[175] и цианистом водороде[176] $AgClO_4$ представляет собой сильный электролит. Изучен ряд реакций этой соли в цианистом водороде. Потенциал серебряного электрода был измерен в фурфуроле и целлозольве[94]. Сообщалось о диэлектрических константах, плотности и молекулярной поляризации разбавленных растворов перхлората серебра в бензоле[177-180]. В сильно разбавленных растворах диэлектрическая постоянная приближается к теоретическому значению для ионной пары.

Андерс[181] построил кривые температур замерзания для смесей бензол—уксусная кислота, а также определил растворимость и криоскопические константы перхлората серебра в смеси этих растворителей и нашел, что соль в них не ионизирована. Были определены составы всех фаз. Опубликованы данные о спектре растворов перхлората серебра в ацетоне[37] и проведено сравнение его со спектром перхлората лития.

Гомберг[183] сообщил о реакции перхлората серебра с иодом в растворе бензола, приводящей к получению перекиси хлора. Другие исследователи[183], однако, считали, что при этом образуется перхлорат иода, который затем реагирует с бензолом, давая иодбензол и хлорную кислоту. Растворы перхлората серебра поглощают (до появления неисчезающего осадка) гораздо больше ацетилена, чем растворы азотнокислого серебра аналогичной концентрации[184]. Перхлорат серебра медленно реагирует с иодистым метилом, образуя метилперхлорат, и с бензилбромидом, давая бензилперхлорат[185]. При проведении органических реакций с участием $AgClO_4$ возможны три случая[186]:

1) ClO_4^- замещается на Cl^-; 2) образуются комплексы с нуклеофильными соединениями и катализируются реакции типа реакций Фриделя—Крафтса и 3) происходит окисление, при котором окислителем служит Ag^+, а не ClO_4^-.

Перхлорат таллия. При 266 °С происходит преобразование кристаллов этого соединения; плавится оно при 501 °С[187]. Была измерена его электропроводность в нитрометане[27]. Приведены также коэффициенты осмотического давления и активности[40].

Перхлорат олова. Анион перхлората восстанавливается хлористым оловом. Механизм реакции, катализируемый вольфраматом, изучен Хегтом[188].

Перхлорат титана. Эта соль не была выделена. Трехвалентный титан восстанавливает анион перхлората в разбавленных растворах. Кинетика реакции, протекающей постепенно через ряд стадий образования основных солей, исследована Дюке и Кинеем[189].

Перхлорат ванадия. Данный перхлорат выделить не удалось. Растворы перхлоратов трех- и четырехвалентного ванадия были приготовлены Фурманом и Гарнером[190]; они же изучали спектр поглощения. Кинг и Гарнер[191] исследовали кинетику окисления ионов двух- и трехвалентного ванадия анионом перхлората.

Перхлорат цинка. Эфраим и Болле[192] измерили давление диссоциации комплексного соединения перхлората цинка с аммиаком при различных температурах и подсчитали теплоту его образования. Эфраим и Запата[108] сообщили о составе аммиаката в зависимости от температуры.

Была измерена электропроводность умеренно концентрированных растворов перхлората цинка в смеси растворителей (метанол—ацетон)[85]. Стокс привел данные по коэффициентам осмотического давления и активности[83, 193]; pH водного раствора является сложной функцией молярности[109].

Сиркар и Прасад[194] измерили потенциалы элементов с перхлоратом цинка при различных концентрациях $Zn(ClO_4)_2$. Они нашли что среднее число переноса аниона перхлората равно 0,595. Поскольку число переноса заметно не изменяется при концентрациях вплоть до 0,1 *M*, можно сделать вывод, что перхлорат цинка полностью диссоциирован. Вейл и Матье[82] сообщили о спектре Рамана кристаллов $Zn(ClO_4)_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Willard, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., **45**, 286 (1923).
2. J. Fernándes, L. Gasco, Anales Real soc. espan. quim., **51B**, 5 (1955).
3. C. Addison, «Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry», suppl. II, pt. 1, p. 606, New York, Longmans, Green and Co., 1956.

4. S. Gordon, C. Campbell, Anal. Chem., **27**, 1102 (1955).
5. D. Vorländer, E. Kaascht, Ber., **56B**, 1157 (1923).
6. M. Markowitz, J. Phys. Chem., **62**, 827 (1958).
7. G. Marvin, L. Woolaver, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 474 (1945).
8. F. Rossini, D. Wagman, W. Evens, S. Levine, I. Jaffe, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», Circular of the Nat'l. Bur. of Standards 500, D. Washington, U. S. Government Printing Office, 1952.
9. H. Isbin, K. Kobe, J. Am. Chem. Soc., **67**, 464 (1945).
10. A. Pacault, M. Stoltz, C. r., **228**, 74 (1949).
11. J. Jones, J. Am. Chem. Soc., **67**, 855 (1945).
12. A. Mazzucchelli, A. Vercillo, Gazz. chim. ital., **55**, 498 (1925).
13. S. Mathias, E. Filho, Anals. acad. brasil. cienc., **27**, 479 (1955).
14. P. Wulff, A. Heigl, Z. Krist., **77**, 84 (1931).
15. J. Schumacher, D. Stern, Chem. Eng. Progr, **53**, 428 (1957).
16. C. Smeets, Natuurw. Tijdschr., **17**, 213 (1935).
17. H. Hunt, L. Boncyk, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3528 (1933).
18. F. Freeth, Rec. trav. chim., **43**, 475 (1924).
19. L. Bircumshaw, B. Newman, Proc. Roy. Soc. (London), **227A**, 115 (1954).
20. L. Bircumshaw, B. Newman, Proc Roy. Soc. (London), **227A**, 228 (1955).
21. L. Bircumshaw, T. Phillips, J. Chem. Soc., **1957**, 4741.
22. B. Newman, частное сообщение, 8 Sept., 1959.
23. R. Gillespie, J. Chem. Soc., **1950**, 2537.
24. A. Mazzucchelli, S. Anselmi, Gazz. chim. ital., **52**, 147 (1922).
25. A. Mazzucchelli, D. Pro, Gazz. chim. ital., **56**, 99 (1926).
26. J. Coates, E. Taylor, J. Chem. Soc., **1936**, 1495.
27. C. Wright, D. Murray-Rust, H. Hartley, J. Chem. Soc., **1931**, 199.
28. Е. Гурьянова, В. Плесков, ЖФХ, **8**, 345 (1936).
29. C. Hodgman, Ed., «Handbook of Chmistry and Physics», 37th ed., 1955—1956, Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Publishing Co., 1955.
30. N. Lange, «Handbook of Chemistry», 9th ed., Sandusky, Ohio, Handbook Publishers, Inc., 1956.
31. C. Smeets, Natuurw. Tijdschr., **15**, 105 (1933).
32. U. Berglund, L. Sillen, Acta Chem. Scand., **2**, 116 (1948).
33. R. Prosen, K. Trueblood, Calif. Univ. of Los Angeles, Report No. TN 56-653, Contract AF 18 (600)-857 (Nov. 1956).
34. P. Sears, D. Ames, J. Phys. Chem., **59**, 16 (1955).
35. J. Simmons, C. Rapp, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1650 (1928).
36. A. Mazzucchelli, A. Rossi, Gazz. chim. ital., **57**, 383 (1927).
37. A. Pullin, J. Pollock, Trans. Farad. Soc., **54**, 11 (1958).
38. H. Harned, H. Parker, M. Blander, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2071 (1955).
39. J. Jones, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 516 (1947).
40. R. Robinson, R. Stokes, Trans. Farad. Soc., **45**, 612 (1949).
41. S. Koch, D. Frivold, Kgl. Norske Videnskab. Selskabs, Forh., **14**, 153 (1941).
42. E. Copley, H. Hartley, J. Chem. Soc., **1930**, 2488.
43. E. Copley, D. Murray-Rust, H. Hartley, J. Chem. Soc., 1930, 2492.
44. P. Walden, H. Hilgert, Z. phys. Chem., **165A**, 241 (1933).

45. J. Coates, E. Taylor, J. Chem. Soc., **1936**, 1245.
46. A. Durand-Gasselin, J. Duclaux, J. chim. phys., **37**, 89 (1940).
47. E. Cornec, J. Dickely, C. r., **184**, 1555 (1927).
48. O. Redlich, E. Holt, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., **66**, 13 (1944).
49. H. Jones, Carnegie Institution of Washington, Publ. No. 170 (1912).
50. G. Biedermann, L. Sillen, Ark. Kemi, **5**, 425 (1953).
51. А. Карнаухов, Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ, **25**, 334 (1954).
52. А. Зиновьев, Л. Клудинова, Л. Смолина, ЖНХ, **1**, 1850 (1956).
53. K. Mathur, J. Sharma, K. Venkaluramanan, H. Krishnamurty, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3583 (1957).
54. N. Deno, C. Perizzolo, J. Am Chem Soc., **79**, 1345 (1957).
55. A. Benrath, F. Gjedeb, B. Schiffers, H. Wunnderlich, Z. anorg. allg. Chem., **231**, 285 (1937).
56. A. Benrath, A. Braun, Z. anorg. allg. Chem., **244**, 348 (1940).
57. R. Bozorth, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2653 (1923).
58. R. Ray, H. Mitra, Trans. Farad. Soc., **30**, 1161 (1934).
59. A. Simchen, A. Glasner, B. Fraenkel, Bull. Research Council Israel, 2, No. 1, 70 (1952).
60. L. Bircumshaw, T. Phillips, J. Chem. Soc., **1953**, 703.
61. A. Harvey, M. Edmison, E. Jones, R. Seybert, K. Catto, J. Am. Chem. Soc., 76, 3270 (1954).
62. T. Rodgers, C. Wassink, Univ. of Arkansas, Final Summary Report, 1 Sept. 1954 to 31 Jan. 1958, Contract No. DA-23-072-ORD-1049.
63. S. Patai, E. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5098 (1950).
64. E. Hoffmann, S. Patai, J. Chem. Soc., **1955**, 1797.
65. S. Patai, L. Bajbenbach, J. Am. Chem. Soc., **73**, 862 (1951).
66. G. Smith, V. Hardy, Z. anorg. allg. Chem., **223**, 1 (1935).
67. А. Зиновьев, Л. Клудинова, ЖПХ, **1**, 1722 (1956)
68. C. Smeets, Natuurw. Tijdschr., **21**, 149 (1939).
69. G. Smith, O. Rees, V. Hardy, J. Am. Chz. Soc., **54**, 3513 (1932).
70. G. Smith, E. Koch, Z. anorg. allg. Chem., **223**, 17 (1935).
71. H. Rowley, F. Seiler, Proc. Iowa Acad., **47**, 159 (1940).
72. H. Willard, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2255 (1922).
73. E. Moles, C. Roquero, Anales soc. espaň. fis. y quim., **31**, 175 (1933).
74. L. Copeland, R. Bragg, J. Phys. Chem., **58**, 1075 (1954).
75. Л. Лилих, Б. Джринский, ЖОХ, **26**, 1549 (1956).
76. A. Bacarella, D. Dever, E. Grunwald, Anal. Chem., **27**, 1833 (1955).
77. P. Sinha, R. Ray, J. Indian Chem. Soc., **20**, 32 (1943).
78. E. Hayek, E. Schnell, Monatsh., 85, 472 (1954).
79. A. Dobry, Bull. Soc. chim., **3** (5), 312 (1936).
80. A. Durand-Gasselin, P. Gilbert, Bull. Soc. chim., **3**, 2237 (1936).
81. R. Manzoni-Ansidei, Boll. sci. facoltà chim. ind., Bologna, **18**, 116 (1940).
82. A. Weil, J. Mathieu, C. r., **238**, 2510 (1954).
83. R. Stokes, Trans. Farad. Soc., **44**, 295 (1948).
84. P. Rysselberghe, G. Hunt, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1488 (1944).
85. P. Sears, W. Wharton, L. Dawson, J. Electrochem. Soc., **102** (7), 430 (1955).
86. P. Rysselberghe, J. McGee, J. Am. Chem. Soc., **65**, 737 (1943).

87. P. Rysselberghe, R. Fristrom, J. Am. Chem. Soc., **67**, 680 (1945).
88. F. Klingstedt, Acta Acad. Aboensis, Math et Phys., **9** (1), 29 (1935).
89. G. Pehrman, C. Mylius, Acta Acad. Aboensis, Math. et. Phys., **8** (9), 10 (1935).
90. A. Giacomini, B. Pesce, Ricerca sci., **11**, 605 (1940).
91. G Smith, Chem. Anal., **18**, 18 (1929).
92. G. Smith, Chemist Analyst, **17** (4), 21 (1928).
93. C. Smeets, Natuurw. Tydschr., **17**, 83 (1935).
94. A. Chaney, C. Mann, J. Phys. Chem., **35**, 2289 (1931).
95. F. Reiff, A. Müller, Z. anorg. Chem., **279**, 300 (1936).
96. C. West, Krist., **91**, 48 (1935).
97. E. Moles, J. Barcia, Anales soc. espaň. fis. quim., **34**, 802 (1936).
98. J. Barcia, E. Moles, Bol. acad. cienc. exact., fis. y nat. (Madrid), **2** (8), 8 (1936).
99. E. Hackenberg, H. Ulich, Z. anorg. allg. Chem., **243**, 99 (1939).
100. J. Acerete, R. Lacal, Rev. acad. cienc. exact., fis. quim. y nat. Zaragoza, **9**, 11 (1954).
101. W. Hartford, Ind. Eng. Chem., **34**, 920 (1942).
102. J. Beal, C. Mann, J. Phys. Chem., **42**, 283 (1938).
103. F. Fichter, E. Jenny, Helv. Chim. Acta, **6**, 225 (1923).
104. D. Nicholson, J. Reedy, J. Am. Chem. Soc., **57**, 817 (1935).
105. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., **45**, 360 (1923).
106. A. Holmqvist, Svensk kem. Tid., **48**, 106 (1936).
107. P. Jena, B. Prasad, J. Indian Chem. Soc., **31**, 480 (1954).
108. F. Ephraim, C. Lapata, Helv. Chim. Acta, **17**, 296 (1934).
109. Л. Лилих, М. Могилев, ЖОХ, **26**, 331 (1956).
110. F. Fichter, A. Goldach, Helv. Chim. Acta, **13**, 713 (1930).
111. T. Moore, R. Laran, P. Yates, J. Phys. Chem., **59**, 90 (1955).
112. В. Бибер, И. Нейман, Р. Дробинская, ЖОХ, **7**, 2658 (1938).
113. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, I. Jaffe, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», Circular of the Natl. Bur. of Standards 500, p. 209, D. Washington, U. S. Government Printing Office, 1952.
114. R. Portillo, L. Albertola, Anales soc. espaň. fis. quim., **28**, 1117 (1930).
115. C. Smeets, Natuurw. Tijdschr., **13**, 247 (1931).
116. R. Beeke, S. Goldwasser, J. Phys. Chem., **39**, 1075 (1935).
117. R. Näsänen, V. Tamminen, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1994 (1949).
118. P. Berthier, C. Courty, J. Gauthier, C. r., **239**, 241 (1954).
119. R. Portillo, Anales soc. espaň. fis. quim., 28, 1125 (1930).
120. F. Ephraim, E. Bolle, Ber., **48**, 638 (1915).
121. P. Sinha, R. Ray, J. Indian Chem. Soc., **25**, 247 (1948).
122. L. Foster, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3122 (1939).
123. D. Lloyd, W. Pugh, J. Chem. Soc., **1943**, 76.
124. C. Patterson, S. Tyree, K. Knox, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2195 (1955).
125. C. Patterson, S. Tyree, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1821 (1957).
126. F. Lindstrand, Z. anorg. allg. Chem., **230**, 187 (1936).
127. F. Lindstrand, Svensk Kem. Tid., **56**, 282 (1944).
128. O. Hinsvark, K. Stone, Anal. Chem., **27**, 371 (1955).
129. F. Lindstrand, Svensk. Kem. Tid., **56**, 251 (1944).
130. J. Sutton, Nature, **169**, 71 (1952).
131. V. Caniĉ, Bull. soc. chim. Belgrad, **16**, 13 (1951).

132. A. Leko, V. Canic, Bull. soc. chim. Belgrad, **14**, 249 (1949).
133. R. Weinland, O. Loebich, Z. anorg. Chem., **151**, 271 (1926).
134. H. Willard, J. Kassner, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2391 (1930).
135. A. Thiel, L. Stoll, Ber., **53**, 2003 (1922).
136. M. Geloso, T. Faucherree, C. r., **227**, 430 (1948).
137. F. Reiff, A. Müller, Z. anorg. allg. Chem., **229**, 285 (1936).
138. R. Weinland, Z. angew. Chem., **34**, Aufsatzteil, 354 (1921).
139 R. Weinland, R. Stron, Ber., **55B**, 2706 (1922).
140. J. Druce, J. Chem. Soc., **1938**, 966.
141. E. Newbery, Trans. Electrochem. Soc., **69**, 611 (1936).
142. F. Ephraim, Ber., **46**, 3103 (1913).
143. D. Veeraiah, M. Qureshi, J. Indian Chem. Soc., **21**, 127 (1944).
144. E. Livingstone, J. Chem. Soc., **1957**, 5091.
145. Lindsay Chemical Company, Technical Date Bulletin R-4, West Chicago, Illinois.
146. F. Spedding, S. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **76**, 884 (1954).
147. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, Z. anorg. allg. Chem., 170, 129 (1928).
148. F. Fichter, E. Jenny, Helv. Chim. Acta, **6**, 326 (1923).
149. L. Heidt, J. Berestecki, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2049 (1955).
150. Б. Даин, А. Качан, ДАН, **67**, № 1, 85 (1949).
151. L. Heidt, A. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2135 (1954).
152. M. Ardon, J. Chem. Soc., **1957**, 1811.
153. F. Duke, R. Bremer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5179 (1951).
154. P. Sarkar, Bull. soc. chim., **39**, 1390 (1926).
155. P. Sarkar, Ann. chim. [x], **8**, 207 (1927).
156 J. Roberts, N. Silcox, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1789 (1957).
157. G. Ayres, J. Forrester, J. Inorg. a. Nucl. Chem., **3**, 365 (1957).
158. E. Arlman, Rec. trav. chim., **58**, 871 (1939).
159. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, I. Jaffe, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», Circular of the Natl. Bur. of Standards 500, p. 48, D. Washington, U. S. Government Printing Office, 1952.
160. G. Smith, F. Ring, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1889 (1937).
161. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, I. Jaffe, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», Circular of Natl. Bur. of Standards 500, p. 224, D. Washington, U. S. Government Printing Office, 1952.
162. S. Brinkley, J. Am. Chem. Soc , **62**, 3524 (1940).
163. F. Hein, Chem. Techn. (Berlin), **9**, 97 (1957).
164. A. Hill, J. Am. Chem. Soc., **43**, 254 (1924).
165 A. Hill, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1163 (1922).
166. A. Hill, F. Miller, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2702 (1925).
167. A. Hill, R. Macy, J. Am. Chem. Soc , **46**, 1132 (1924).
168. R. Macy, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1031 (1925).
169. N. Jackson, A. Smith, O. Gatty, H. Wolfenden, J. Chem. Soc., **1934**, 1376.
170. R. Prosen, K. Trueblood, Acta Cryst., **9**, 741 (1956)
171. J. Robertson, African J. Sci., **30**, 187 (1933).
172. V. Griffiths, M. Pearce, J. Chem. Soc., **1957**, 3243
173. W. Luder, P. Kraus, C. Kraus, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **58**, 255 (1936).
174. D. Murray, H. Hadow. H. Hartley, J. Chem. Soc., **1931**, 215.
175. H. Fredenhagen, Z. anorg. allg Chem., **242**, 23 (1939).
176. G. Jander, B. Grüttner, Chem. Ber., **81**, 102 (1948).

177. H. Gloy, Dissert. Rostock, 1927; Physik. Ber., **9**, 1082 (1928).
178. G. Hooper, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2265 (1934).
179. J. Williams, Physik. Z., **29**, 174 (1928).
180. J. Williams, R. Allgeier, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2416 (1927).
181. O. Anders, Z. physik. Chem., **164A**, 145 (1933).
182. M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc., **45**, 398 (1923).
183 L. Birckenbach, J. Goubeau, Ber., 65B, 395 (1932).
184. R. Vestin, E. Ralf, Acta Chem. Scand., **3**, 107 (1949).
185. H. Burton, P. Prailt, Chem. a. Ind., **1951**, 939.
186 G. Cauquil, H. Barrera, Bull. Soc. chim. France, **1951**, C124.
187. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, I. Jaffe, «Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties», Circular of the Natl. Bur. of Standards 500, p. 663, D. Washington, U. S. Government Printing Office, 1952.
188. G. Haight, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4718 (1954).
189. F. Duke, P. Quinney, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3800 (1954).
190. S. Furman, C. Garner, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1785 (1950).
191. W. King, C Garner, J. Phys. Chem., 58, 29 (1954).
192. F. Ephraim, E. Bolle, Ber., **48**, 638 (1915).
193. R. Stokes, B. Levin, J. Am. Chem. Soc., **68**, 333 (1946).
194. S. Sircar, B. Prasad, J. Indian Chem. Soc., **31**, 483 (1954).
195. P. Sinha, R. Ray, J. Indian Chem. Soc., **20**, 32 (1943).

Глава IV

РАЗЛИЧНЫЕ ПЕРХЛОРАТЫ

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРХЛОРАТЫ

Гидразин-перхлорат

Данное соединение было впервые получено Сальвадори[1] нейтрализацией разбавленного раствора гидразина разбавленной хлорной кислотой. Образовавшееся соединение представляет собой гидрат $N_2H_5ClO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, стабильный до 60,5 °С. Безводная соль может быть получена перекристаллизацией из спирта. Она представляет собой кристаллическое твердое вещество, плавящееся при 137—138 °С с переходом в бесцветную жидкость[2]. Разложение начинается при 145 °С и заканчивается при 230 °С (при осторожном нагревании); в случае быстрого нагревания происходит сильная вспышка. Удар или трение вызывает бурную детонацию. Чувствительность к удару безводной соли такая же, как и для инициирующих взрывчатых веществ. Однако гидрат значительно менее чувствителен.

Плотность гидразин-перхлората равна 1,939 *г/см*^{3}, растворимость (в *г*/100 *г* насыщенного раствора) в зависимости от температуры составляет:

Температура, °С	
0	23,6
40	68,9
60	87,4
75	93,1

Растворимость соли в абсолютном этаноле при 0 °С очень мала, но при 60 °С она равна 69 *г*/100 *г* раствора. Гидразин-перхлорат нерастворим в эфире, четыреххлористом углероде, трихлорэтилене, бензоле, хлороформе и сероуглероде. В воде соль диссоциирует полностью, однако не диссоциирует в этаноле. Подсчитанная теплота образования составляет от —42 до —43 *ккал/моль*. Кристенсен и Жильберт[3] изучили диссоциацию гидрата и безводной соли в воде. Они нашли, что давление водяного пара P (в *мм рт. ст.*) над солью определяется уравнением:

$$\log P = -3047{,}6/T + 10{,}98 \quad (T \leqslant 60{,}5\,^\circ\text{C})$$

Теплота диссоциации соли составляет 13,95 *ккал/моль*, а свободная энергия дегидратации равна 1,456 *кал моль*.

Майсен и Шварценбах[4] пытались получить гидразин-перхлорат никеля из перхлората никеля и гидразина в водном растворе. Через 5 дней образовался голубой осадок, и к смеси дополнительно добавили воду. При введении в суспензию стеклянной палочки для перемешивания произошел сильный взрыв.

Нитрозил-перхлорат

Это соединение впервые получили Гофман и Зедвитц[5] при пропускании смеси окиси и двуокиси азота через раствор 72%-ной хлорной кислоты. Затем кислоту выпаривали при 140 °С (выделялись тяжелые белые пары), и после охлаждения смеси кристаллизовался $[NO]^+ClO_4^- \cdot H_2O$. Продукт сушили над пятиокисью фосфора в атмосфере окислов азота и потом в вакууме. Полученное соединение умеренно гигроскопично. Оно представляет собой орторомбические кристаллы[6] с теми же параметрами ячеек, что и моногидрат хлорной кислоты: $a=9{,}00\pm0{,}05$ Å; $b=5{,}68\pm0{,}05$ Å; $c=7{,}23\pm0{,}03$ Å. Спектр Рамана[7] характерен для аниона перхлората; наличие же яркой линии при 2329 $см^{-1}$ доказывает присутствие группы $[NO]^+$. Плотность нитрозил-перхлората[8] равна 2,169 *г/см*^{3}, теплота образования[9-10] составляет $-41{,}79\pm$ $\pm0{,}08$ *ккал/моль*. Соль разлагается без плавления. При нагревании ниже 100 °С разложение проходит по реакции[11]:

$$2[NO]^+ClO_4^- \longrightarrow 2ClO_2 + N_2O_5 + 1/2\ O_2$$

При нагревании до более высокой температуры, или если продукты начальной реакции остаются в контакте в течение 4—5 дней, разложение протекает по схеме:

$$2[NO]^+ClO_4^- \longrightarrow N_2O_4 + Cl_2 + 3O_2$$

Нитрозил-перхлорат реагирует с водой, причем выделяются окислы азота; при взаимодействии с метанолом образуется нитрометан; этанол и ацетон при контакте с ним воспламеняются; реакция с сухим эфиром приводит к выделению газа и взрыву; реакция с первичными аминами протекает бурно, вызывая воспламенение смеси и взрывы[5].

Нитроний-перхлорат

Ганч[12] сообщил о соединении состава $[H_2NO_3]^+ \cdot ClO_4^-$, которое образовалось в виде осадка при смешивании безводных азотной и хлорной кислот.

В дальнейшем, однако, Годдард с сотр.[13] показали, что вещество, полученное Ганчем, в действительности было смесью моно-

гидрата хлорной кислоты и соединения NO_2ClO_4, о котором сообщили Гордон и Спинкс[14]. Годдард разделил оба эти соединения дробной кристаллизацией из нитрометана и установил их состав. Впервые оно было получено[14] взаимодействием двуокиси хлора со смесью озона и окислов азота, образовавшейся при пропускании сухого воздуха через озонатор. Продукт[15] состоит из ионов $[NO_2]^+$ и ClO_4^-. Кристаллы относятся к моноклинической системе; размеры ячейки: $a=9{,}25$; $b=6{,}99$; $c=7{,}34$.

Миллен[16] на основании спектра Рамана сделал вывод, что в состав соединения входят только ионы $[NO_2]^+$ и ClO_4^-.

Гиллеспай[17] с помощью криоскопических измерений в серной кислоте нашел, что происходит следующая диссоциация:

$$NO_2ClO_4 + H_2SO_4 = [NO_2]^+ + HClO_4 + [HSO_4]^-$$

Годдард с сотр.[18] получили чистый нитроний-перхлорат из пятиокиси азота и безводной хлорной кислоты по реакциям:

$$N_2O_5 + 3HClO_4 = 2[NO_2]^+ClO_4^- + [H_3O]^+ClO_4^-$$
$$[H_3O]^+ClO_4^- + 2N_2O_5 = [NO_2]^+ClO_4^- + 3HNO_3$$

Они нашли, что при нагревании выше 135 °С перхлорат разлагается без взрыва с выделением NO_2. Он растворим в азотной кислоте, из которой может быть кристаллизован. Насыщенный раствор в нитрометане при комнатной температуре соответствует примерно 0,08 *М*, а в четыреххлористом углероде или хлороформе — 0,01 *М*. Нитроний-перхлорат очень быстро вступает в реакцию с водой, образуя азотную и хлорную кислоты при умеренном выделении тепла. Он бурно реагирует со многими органическими веществами, вызывая в некоторых условиях воспламенение смесей и взрывы. Его можно использовать в растворе нитрометана для нитрования ряда ароматических соединений. Так, бензол мгновенно превращается в нитробензол, но дальнейшее нитрование нитробензола происходит медленно. Опубликовано сообщение о спектре Рамана перхлората в растворе азотной кислоты[19].

Перхлорилфторид

Боде и Клеспер[20] при изучении действия фтора на хлорат калия в области температур от —40 до +20 °С получили новое соединение с эмпирической формулой ClO_3F; плавилось оно примерно при —110 °С и имело температуру кипения —46 °С. Теплота испарения этого соединения равнялась 4,6 *ккал/моль*, а константа Трутона составляла 20,2. Эти авторы предложили для него наименование «хлорилоксифторид» и структурную формулу $O_2Cl—OF$. Они сообщили, что реакция с основанием протекает по следующему уравнению:

$$ClO_3F + 2OH^- \longrightarrow ClO_3^- + F^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O$$

Позднее Энгельбрехт и Атцвангер[21] приготовили это же соединение электролизом перхлората натрия в жидком фтористом водороде. Они определили его температуру кипения (—48,1 °С) и нашли, что взаимодействие с раствором иодистого калия проходит по схеме:

$$ClO_3F + 8J^- + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + F^- + 4J_2 + 3H_2O$$

В противоположность основным реакциям гидролиза, о которых сообщали Боде и Клеспер, эти исследователи установили, что продуктами гидролиза являются анионы перхлората и фтора:

$$ClO_3F + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + F^- + 2H^+$$

Соединение удивительно стабильно. Его можно нагревать в стеклянном сосуде до температуры размягчения стекла без травления поверхности. ClO_3F может быть получен взаимодействием фторсульфоновой кислоты с перхлоратами[22] (выход 67%). Его физические свойства подробно изучены и приведены ниже:

Дипольный момент[23] D	0,023±0.003
Критические константы	
давление[24,25], *атм*	53
молекулярный объем[26], *см*^{3}	161
плотность[25], *г/см*^{3}	0,637
температура[25,26], °С	95,13
Поверхностное натяжение[27], *дин/см*	
при —75,2 °С	24,1
при —68,5 °С	22,3
при —55,6 °С	21,3
Температура, °С	
кипения[25,26]	—46,8
плавления[26]	—146±2
Теплота, *ккал/моль*	
испарения[25]	4,6
образования газа (при 25 °С)[24]	—5,12±0,68
Удельная теплоемкость жидкости[24], *кал/г·град*	
при —40 °С	0,229
при —10 °С	0,244
при +50 °С	0,290
Отношение Cp/C_v (при 24 °С)[24]	1,12
Энтропия, *э. е./моль*	
газа (при 25 °С)[24]	66,51
испарения[26]	21,97

Вязкость η (в *спз*) перхлорилфторида определяется по формуле[27]

$$\log \eta_l = 299/T - 1{,}755$$

где T—абсолютная температура.

Давление паров ClO_3F вычисляют из уравнений[26]:

$$\lg P_1 = 18{,}90112 - 1443{,}467\,T - 4{,}09566 \lg T \text{ (от } -120 \text{ до } -40\,^\circ\text{C)}$$

$$\lg P_2 = 4{,}46862 - 1010{,}81 \cdot T \text{ (от } -40 \text{ до } +95{,}17\,^\circ\text{C)}$$

где P_1—давление, *мм рт. ст.*;
P_2—давление, *атм*;
T—абсолютная температура.

Плотность жидкости ρ (в $г/см^3$) находят по формуле[26]:

$$\rho = 2{,}266 - 1{,}603\ 10^{-3}T - 4{,}08 \cdot 10^{-6}T^2$$

где T—абсолютная температура.

Термодинамические зависимости для перхлорилфторида[28] рассчитаны при 100–5000 °К. Его диэлектрическая стойкость примерно на 30% выше, чем у гексафторида серы[24].

Было установлено, что перхлорилфторид имеет формулу ClO_3F и атомы кислорода и фтора присоединены к центральному атому хлора[29]. Подробно описан инфракрасный спектр вещества[26, 29, 30] и указаны основные частоты колебаний[29]. В микроволновой части спектра. полос поглощения найдено не было[31].

Количественный гидролиз до ионов F^- и ClO_4^- можно осуществить только в присутствии концентрированного основания или при нагревании с водой до 250—300 °С в закрытом сосуде. Реакция с металлическими натрием и калием[26] хотя и протекает бурно, но для инициирования требует нагревания до 300 °С.

При высоких температурах сильно проявляется окисляющая способность ClO_3F[32]. В области температур от 150 до 300 °С перхлорилфторид бурно реагирует с рядом восстановителей. Его растворимость в органических растворителях составляет 1—4 *г/л*. В присутствии некоторых органических галогенидов его растворимость возрастает. Сухой перхлорилфторид не вызывает коррозии ряда конструкционных материалов, однако влажный газ разъедает большинство металлов.

Перхлорилфторид вступает в реакцию с водным или жидким безводным аммиаком[33], при этом образуется смесь фтористого аммония и перхлориламида аммония NH_4NHClO_3. Следы амида натрия значительно ускоряют аммонолиз в жидком аммиаке. Из спиртового раствора полученной смеси гидроокись цезия осаждает Cs_2NClO_3, а гидроокись калия—K_2NClO_3. Это твердые белые кристаллические вещества, изоморфные с сульфатами металлов плавящиеся при температуре выше 300 °С, сильно взрывчатые и в сухом состоянии очень чувствительные к пламени, удару и трению. Для разбавленного водного раствора K_2NClO_3 pH=12. При титровании K_2NClO_3 разбавленной хлорной кислотой до

pH=8,5 и последующей дробной кристаллизации было выделено соединение $KNHClO_3$.

Инман с сотр.[34, 35] сообщили о новых органических соединениях, полученных на основе ClO_3F. Перхлорилфторид вступает в реакции типа Фриделя—Крафтса с ароматическими веществами, давая перхлорилзамещенные соединения. Так, при его взаимодействии с бензолом в присутствии хлористого или бромистого алюминия образуется перхлорилбензол $C_6H_5ClO_3$. В подобных реакциях галоидное соединение алюминия по мере использования теряет свою каталитическую активность. Суммарная реакция ClO_3F с бензолом может быть написана следующим образом:

$$ClO_3F + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5ClO_3 + AlCl_2F + HCl$$

Перхлорированием *п*-ксилола был получен 2,5-диметилперхлорилбензол и аналогично—4-фторперхлорилбензол из фторбензола. Более подробно эти соединения будут рассмотрены в разделе «Органические перхлораты» (стр. 82 сл.).

Реакция перхлорилфторида с щелочными производными некоторых соединений, содержащих активные атомы водорода, является новой реакцией фторирования, при которой эти атомы водорода замещаются фтором. Например, пропусканием перхлорилфторида через спиртовый раствор натриймалонового эфира получали диэтиловый эфир дифтормалоновой кислоты. Ацетоуксусный эфир фторировали до этил-2,2-дифторацетоуксусной кислоты. Были синтезированы также 3,3-дифторпентадион-2,4 и диэтиловый эфир 2-фтор-2-фенилмалоновой кислоты[36, 37].

Фтороний-перхлорат

Ганч[38] сообщил о получении им фтороний-перхлората $[FH_2]^+ClO_4^-$ при взаимодействии безводной хлорной и фтористоводородной кислот. Брауер и Дистлер[39], однако, не смогли приготовить это соединение, несмотря на изменение соотношения реагентов и варьирование температуры реакционной смеси.

Перхлорат фтора

Перхлорат фтора $FClO_4$ был получен Рорбеком и Кэди[40] по реакции между элементарным фтором и 60 или 72%-ной хлорной кислотой. Это соединение—газ, кипящий при —15,9 °С и плавящийся при —167,5 °С. Он крайне активен, что характерно для всех соединений, содержащих связь O—F, и взрывчат в любом состоянии. При контакте $FClO_4$, находящегося как в твердом, так и в газообразном состоянии с органическими веществами или

с 2*M* раствором иодистого калия происходит взрыв. Перхлорат фтора вступает в реакцию с водным раствором иодида или основанием по следующим уравнениям:

$$FClO_4 + 2J^- \longrightarrow J_2 + F^- + ClO_3^-$$
$$FClO_4 + 4OH^- \longrightarrow O_2 + 2F^- + 2ClO_3^- + 2H_2O$$

Во избежание взрывов реакции проводили так, чтобы дать возможность газу медленно диффундировать через воздух в раствор.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРХЛОРАТЫ

В главе III были описаны продукты, получаемые присоединением органических веществ к перхлоратам металлов, например продукты присоединения пиридина и комплексы бензола и толуола с перхлоратом серебра. В данном разделе будут рассмотрены общие свойства и дана характеристика только чисто органических перхлоратов, таких, как перхлораты аминов, соли оксония, карбония и диазония, сложные эфиры (эфиры хлорной кислоты) и недавно открытые перхлорил-соединения. Бэтон и Прейл[41] собрали хорошую библиографию и составили подробный литературный обзор по этим соединениям.

Перхлораты аминов

Было приготовлено большое число этих солей. Обычно они представляют собой кристаллические соединения, вполне стабильные при нормальных температурах и не особенно растворимые в воде. Гофман с сотр.[42, 43] получили ряд таких соединений и определили их растворимость в воде (табл. 26).

Таблица 26

Растворимость перхлоратов аминов в воде[43]

Перхлорат	Температура °С	Растворимость *г* на 100 *г* H_2O
Триметиламмония	17	>20
Тетраметиламмония	25	1,554
Винилтриметиламмония	20	5,764
Этилтриметиламмония	20	11,97
Бромэтилтриметиламмония	19	3,59
Оксиэтилтриметиламмония	20	0,89
Тетраэтиламмония	17	2,392
Этилендиамина (диперхлорат)	17	~100

Указанные соединения можно приготовить взаимодействием хлорной кислоты с соответствующим амином или обменной реакцией галоидного соединения амина с перхлоратом щелочного металла или серебра. Электропроводность перхлоратов аминов[44-46] была измерена в органических растворителях, в которых они обычно в значительной степени диссоциированы.

Спаллино[47] получил перхлораты ряда ароматических аминов обработкой сульфата органического основания перхлоратом бария в минимальном количестве воды.

Все перхлораты аминов при осторожном нагревании ударяются или разлагаются; при резком подъеме температуры они взрываются. Датта и Чатерье[48] измерили минимальные температуры, при которых могут произойти взрывы некоторых перхлоратов. Обычно эти температуры находятся в пределах 250—300 °С; ни одно соединение не взрывается при температуре менее 200 °С. Указанные температуры для перхлоратов значительно ниже аналогичных температур для соответствующих пикратов или нитросоединений (см. также гл. X).

Электропроводность, константы диссоциации и термодинамические характеристики диссоциации ряда замещенных перхлоратов фенилтриметиламмония в дихлорэтане и хлористом этилидене были определены Денисоном и Рамзи[49]. Эти соли получены М. Блумом по реакции между перхлоратом натрия и иодидом основания в 95%-ном этаноле. Температуры плавления указанных солей приведены в табл. 27.

Таблица 27

Температуры плавления замещенных перхлоратов фенилтриметиламмония[49]

Заместитель и положение	Температура плавления °С	Заместитель и положение	Температура плавления °С
о-Метил	190,5	*п*-Метокси	193,1
м-Метил	123	*о*-Хлор	185
п-Метил	202,5	*м*-Хлор	165
о-Метокси	230	*п*-Хлор	225,7
м-Метокси	153,2		

Дено и Перизоло[50] нашли коэффициенты активности тетрабутиламмоний-перхлората и тетрафенилфосфоний-перхлората. Кедль с сотр.[51] описали получение и свойства перхлоратов некоторых алканоламинов.

Перхлораты диазония

Гофман и Арнольди[52] получили ряд перхлоратов диазония. Эти соли труднорастворимы в воде и крайне взрывчаты. Авторы сообщают, что кристаллический бензолдиазоний-перхлорат—настолько сильно взрывчатое вещество, что при падении нескольких сантиграммов этого соединения на твердую древесину в ней образуется глубокое отверстие. *о*-Толуолдиазоний-перхлорат бурно взрывается при малейшем нажиме фарфоровым шпателем, даже если вещество увлажнить эфиром. Перхлораты α- и β-нафталиндиазония также сильно взрывчатые соединения в сухом состоянии. В 1910 г. Гофман с сотр.[43] сообщили, что диазоний-перхлорат *п*-фенилендиамина является наиболее взрывчатым из всех известных веществ. Реакции диазоний-перхлоратов доказывают, что это обычные производные диазония.

Перхлораты оксония и карбония

Первыми найденными карбониевыми солями были арилметилперхлораты[53, 54]. Они легко образуются при воздействии хлорной кислоты на соответствующие карбинолы или при обменной реакции хлоридов с перхлоратом серебра в растворителе, например нитробензоле. Триарилметилперхлораты представляют собой ярко окрашенные кристаллические вещества с относительно высокими температурами плавления.

Диарилметилперхлораты не были подробно изучены. Дифенилметилперхлорат, приготовленный из дифенилметилхлорида (в момент его выделения) и перхлората серебра, при комнатной температуре реагирует с бензолом; при этом с хорошим выходом получается трифенилметан[55].

Бензилперхлорат представляет собой исключительно активное вещество. Он быстро полимеризуется в растворе, если только не вступает с ним в реакцию, быстро реагирует с бензолом или толуолом, причем образуются с хорошим выходом соответственно дифенилметан и *п*-метилдифенилметан[56].

Хлорная кислота дает соли оксония или карбония с рядом альдегидов, кетонов и эфиров. Гофман с сотр.[57, 58] описали перхлораты дифенилкетона, ксантона, карбазола, нафтазина и т. п. Эти соединения могут кристаллизоваться из некоторых неводных растворителей, как, например, четыреххлористый углерод и этиловый эфир. Все указанные соли немедленно разлагаются влагой. Авторы считают, что концентрированную хлорную кислоту можно применять для выделения и открытия многих кетонов, а также слабоосновных азотсодержащих веществ. Выделение хлорной кислоты из ее солей легче, чем выделение пикриновой кислоты из пи-

кратов. Соли оксония и карбония обычно несколько менее стабильны, чем перхлораты аминов, но более стабильны, чем перхлораты диазония.

Пфейфер с сотр.[59] получили и описали перхлораты ряда ароматических кетонов. В большинстве своем эти соединения крайне неустойчивы; были приведены их температуры плавления, которые иногда находятся в пределах около 14 °С. Гомберг и Коне[54] синтезировали и описали некоторые хинокарбониевые перхлораты. Смитс[60] сообщил о получении молекулярного соединения диоксана и хлорной кислоты путем смешивания диоксана и 70%-ной хлорной кислоты и немедленного охлаждения раствора до 0 °С. От раствора отделялись иглы указанного состава $HClO_4 \cdot H_2O \cdot C_4H_8O_2$. Анализом было найдено соотношение компонентов 24 : 19 : 50. Темп. пл. 80—82 °С. Соединение стабильно в сухой атмосфере, но во влажном воздухе расплывается.

Сложные эфиры

Этилперхлорат впервые получен Харе и Бойем[61] в 1841 г. Соединение крайне взрывчато, чувствительно к нагреванию и удару. Оно не смешивается с водой, но слегка гидролизуется ею. Растворимо в спирте и при достаточном разбавлении полностью сгорает без взрыва.

Мейер и Шпорманн[62] приготовили метил-, этил- и пропилперхлораты перегонкой перхлората бария с соответствующим спиртом. Метил- и этилперхлораты могут быть получены двойным разложением перхлората серебра алкилгалогенидами или по реакции между безводной хлорной кислотой и спиртом. Температуры кипения этих перхлоратов равны соответственно 52 и 89 °С. Метилперхлорат был синтезирован также метилированием безводной кислоты диазометаном.

Кинетика реакций перхлората серебра с метилиодидом в ряде растворителей изучена Реди и Иредалем[63]. По их данным энергия активации составляет 11—13 *ккал*. Гофман с сотр.[64] сообщили об эфире хлорной кислоты и эпихлоргидрина $ClCH_2CHOHCH_2ClO_4$, а также об этиленгликолевом эфире $HOC_2H_4OC_2H_4ClO_4$, полученном из окиси этилена. Эти соединения представляют собой тяжелые, бесцветные, очень гигроскопичные масла, значительно более взрывчатые, чем нитроглицерин.

Трихлорметилперхлорат был получен Биркенбахом и Губо[65], а также Корренсом[66] взаимодействием четыреххлористого углерода и перхлората серебра в присутствии небольшого количества хлористого водорода. При повторной дробной перегонке в вакууме в отсутствие влаги была получена бесцветная жидкость, которая затвердевала при —55 °С. Этот продукт реагирует с водой,

давая хлорную кислоту, и выделяет иод из иодидов. При контакте его со спиртом и другими органическими соединениями, а также при нагревании происходит детонация.

Шмейссер[67] получил ацетилперхлорат и бензоилперхлорат обработкой перхлората серебра соответствующими хлорангидридами. Реакции этих соединений как ацетилирующих и бензоилирующих агентов изучены Бэтоном и Прейлем[68, 69].

Перхлорат гуанидина

Термическое разложение перхлората гуанидина было исследовано Гласнером и Маковки[70–72]. Они получили это соединение из хлорида и перхлората натрия. Температура его плавления 240 °С. При нагревании в течение нескольких часов до 300 °С или ниже этой температуры наблюдается только небольшая потеря веса Выше 400 °С после определенного индукционного периода происходит воспламенение с образованием твердого желтого осадка. В интервале температур 300—400 °С разложение протекает с измеримой скоростью. Анализ выделившихся газов показывает, что процесс можно охарактеризовать уравнениями:

$$2HN{=}C(NH_2)_2 \cdot HClO_4 \longrightarrow 2HCl + 5H_2O + CO + CO_2 + 3N_2 \qquad (1)$$

$$2HN{=}C(NH_2)_2 \cdot HClO_4 \longrightarrow 2HCl + 2NH_3 + O_2 + 2N_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

Обычно преобладает реакция (2). С ростом температуры становится более выраженной реакция (1). Механизм реакций чрезвычайно сложен, в качестве промежуточных продуктов образуются аммиак, хлорная кислота, цианамид и меламин. При 320—390 °С перед полным разложением расплавленная соль постепенно переходит в неизвестное воскообразное желтое твердое вещество.

Общая реакция имеет нулевой порядок, константа скорости $k = 2{,}4 \cdot 10^{11}\ e^{-32400/RT}$. Были изучены катализаторы разложения и определены условия, при которых перхлорат гуанидина взрывается или воспламеняется.

Перхлорил-соединения

Соединения этого недавно открытого класса образуются по реакции типа Фриделя—Крафтса, происходящей между перхлорилфторидом и ароматическими веществами[34].

Перхлорилбензол $C_6H_5ClO_3$ был получен обработкой бензола перхлорилфторидом в присутствии хлористого алюминия. Температура кипения этого соединения 232 °С, температура замерзания составляет 3 °С. Плотность при 30 °С равна 1,185 *г/см*^{3}.

При гидролизе перхлорилбензола раствором гидроокиси калия получаются хлорат калия и фенол. Нитрование $C_6H_5ClO_3$ смесью концентрированных серной и азотной кислот дает 3-нитроперхлорилбензол—бледно-желтые иглы, плавящиеся при 49—50 °С. При щелочном гидролизе 3-нитроперхлорилбензола образуется 3-нитрофенол. Взаимодействием 3-нитроперхлорилбензола с соляной кислотой и хлористым оловом получают 3-аминоперхлорилбензол—бесцветные иглы с температурой плавления 30—31 °С.

3-Перхлорилацетанилид (температура плавления 136—137 °С), был синтезирован ацетилированием 3-аминоперхлорилбензола обычным способом—уксусным ангидридом в ледяной уксусной кислоте и выделен в виде бесцветных игл.

4-Фторперхлорилбензол получали по реакции между фторбензолом и перхлорилфторидом в присутствии безводного хлористого алюминия. Соединение плавится при 28 °С и кипит при 53 °С и давлении 0,25 *мм рт. ст.*).

2,5-Диметилперхлорилбензол был приготовлен перхлорированием *п*-ксилола. Вещество, перекристаллизованное из легкой фракции петролейного эфира, представляет собой бесцветные иглы с температурой плавления 30—31 °С. Упругость его паров составляет 0,3 *мм рт. ст.* при 85 °С.

Описанные ароматические перхлорил-соединения относительно стабильны, хотя и чувствительны к сильному удару и высокой температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Salvadori, Gazz. chim. ital., **37**, II, 32 (1907).
2. J. Barlot, S. Marsaule, C. r., **228**, 1497 (1949).
3. B. Christensen, E. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1897 (1934).
4. B. Maissen, F. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **34**, 2084 (1954).
5. K. Hofmann, A. Zedtwitz, Ber , **42**, 2031 (1909).
6. L. Klinkenberg, Rec. trav. chim., **56**, 749 (1937).
7. W. Angus, A. Leckie, Proc. Roy. Soc. (London), A-**150**, 615 (1935).
8. K. Cruse, B. Drobny, G. Huck, H. Möller, Z. anorg. Chem., **259**, 154 (1949).
9. K Cruse, B. Drobny, G Huck, H. Möller, Z. anorg Chem., **259**, 173 (1949).
10. K Cruse, B. Drobny, G. Huck, H. Möller, Z. anorg. Chem., **260**, 295 (1949).
11. K. Cruse, B. Drobny, G. Huck, H. Möller, Z. anorg Chem., **259**, 159 (1949).
12. A Hantzsch, Ber., 58B, 941 (1941).
13. D Goddard, E. Hughes, C. Ingold, Nature, **158**, 480 (1946).
14. W. Gordon, J. Spinks, Can. J. Research, 18B, 358 (1940).
15. E. Cox, G. Jeffrey, M. Truter. Nature, **162**, 259 (1948).
16 D. Millen, J. Chem. Soc , **1950**, 2606
17. R. Gillespie, J. Chem. Soc., **1950**, 2537.

18. D. Goddard, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., **1950**, 2559.
19. C. Ingold, D. Millen, H. Poole, J. Chem. Soc., **1950**, 2576.
20. H. Bode, E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem., **266**, 275 (1951).
21. A. Engelbrecht, H. Atzwanger, Monatsh., **83**, 1087 (1952).
22. G. Barth-Wehrenalp, J. Inorg. a. Nucl. Chem., **2**, 266 (1956).
23. A. Maryott, S. Kryder, J. Chem Phys., **27**, 1221 (1957).
24. Anon., Chem. Proc., **21** (1), 87 (1958).
25. R. Jarry, J. Phys. Chem., **61**, 498 (1957).
26. A. Engelbrecht, H. Atzwanger, J. Inorga. a. Nucl. Chem., **2**, 348 (1956).
27. J. Simkin, R. Jarry, J. Phys. Chem., **61**, 503 (1957).
28. Pennsalt Chemicals Corp., «Perchloryl Fluoride», Booklet DC-1819, Pennsalt Chemicals Corp. Technical Division, Three Penn Center, Philadelphia, Pennsylvania, 1957.
29. D. Lide, A. Mann, J. Chem. Phys., **25**, 1128 (1956).
30. R. Madden, W. Benedict, J. Chem. Phys., **25**, 594 (1956).
31. D. Lide, D. Mann, J. Chem. Phys., **25**, 595 (1956).
32. G. Barth-Wehrenalp, H. Mandell, Paper presented before the Industrial and Engineering Chemistry of the 134th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, Sept. 7-12, 1958.
33. H. Mandell, G. Bart-Wehrenalp, Paper presented before the Industrial and Engineering Chemistry Division of the 134th Meeting of the American Cemical Society, Chicago, Illinois, Sept. 7-12, 1958.
34. C. Inman, R Oesterling, E. Tyczkowski, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5286 (1958).
35. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyczkowski, F. Scott, Paper presented before the Industrial and Engineering Chemistry Division of the 134th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, Sept. 7-12, 1958.
36. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyczkowski, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6533 (1958).
37. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyczkowski, F. Scott, Paper presented before the Industrial and Engineering Chemistry Division of the 134th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, Sept. 7-12, 1958.
38. A. Hantzsch, Ber., **63B**, 1789 (1930).
39. G. Brauer, H. Distler, Z. anorg. allg. Chem., **275**, 157 (1954).
40. G. Rohrback, G. Cady, J. Am. Chem. Soc., **69**, 677 (1947).
41. H. Burton, P. Praill, Analyst, **80**, 4 (1955).
42. K. Hofmann, A. Metzler, K. Hobold, Ber., **43**, 1080 (1910).
43. K. Hofmann, R. Roth, K. Hobold, A. Metzler, Ber., **43**, 2624 (1910).
44. W. Luder, P. Krause, C. Krause, R. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **58**, 255 (1936).
45. D. Murray-Rust, H. Hadow, H. Hartley, J. Chem. Soc., **1931**, 215.
46. C. Wright, D. Murrey-Rust, H. Hartley, J. Chem. Soc., **1931**, 199.
47. R. Spallino, Ann. chim. appl., **1**, 435 (1914).
48. R. Datta, N. Chatterjee, J. Chem. Soc., **115**, 1006 (1919).
49. J Denison, J. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2615 (1955).
50. N. Deno, C. Perizzolo, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1345 (1957).
51. R. Cadle, B. Robson, R. Moshier, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2928 (1949).
52. K. Hofmann, H. Arnoldi, Ber., **39**, 3146 (1906).

53. M. Gomberg, Ber., **40**, 1847 (1907).
54. M. Gomberg, L. Cone, Ann., **370**, **142** (1910).
55. H. Burton, G. Cheesemann, J. Chem. Soc., **1953**, 832.
56. H. Burton, P. Praill, J. Chem. Soc., **1953**, 827.
57. K. Hofmann, H. Kirmreuther, A. Thal, Ber., **43**, 183 (1910).
58. K. Hofmann, A. Metzler, H. Lecher, Ber., **43**, 178 (1910).
59. P. Pfeiffer, W. Jowleff, P. Fischer, P. Monti, H. Mully, Ann., **412**, 253 (1916).
60. C. Smeets, Naturw. Tijdschr., **19**, 12 (1937).
61. C. Hare, M. Boye, Phil. Mag., **19** (3), 370 (1841).
62. J. Meyer, W. Sportmann, Z. anorg. allg. Chem., **228**, 341 (1936).
63. M. Redies, T. Iredale, J. Phys. Chem., **48**, 224 (1944).
64. K. Hofmann, A. Zedtwitz, H. Wagner, Ber., **42**, 4390 (1910).
65. L. Birckenbach, J. Goubeau, Naturwiss., **18**, 530 (1930).
66. C. Correns, Naturwiss., **18**, 530 (1930).
67. M Schmeisser, Angew. Chem., **67**, 493 (1955).
68. H. Burton, P. Praill, J. Chem. Soc., **1950**, 2034.
69. H. Burton, P. Praill, J. Chem. Soc., **1951**, 529.
70. A. Glasner, A. Makovki, J. Chem. Soc., **1953**, 182.
71. A. Glasner, A. Makovki, Bull. Research Council Israel, **3**, 89 (1953).
72. A. Glasner, A. Makovki, J. Chem. Soc., **1954**, 1606.

Глава V

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Возможные методы

Для промышленного производства хлорной кислоты в прошлом предлагались или использовались различные методы, но они основывались главным образом на ранних работах Стадиона и Серулля (см. главу I «Исторический очерк»).

Одним из первых промышленных методов получения хлорной кислоты был метод дистилляции в вакууме смеси перхлората калия с серной кислотой, впервые осуществленный Стадионом[1]. Реализация этого процесса несколько затруднялась сложностью аппаратурного оформления, поэтому позднее он был заменен другим процессом[2]. По новому методу вместо H_2SO_4 стали применять кремнефтористоводородную кислоту, как впервые (1831 г.) предложил Серулля[3]. В данном случае нерастворимый кремнефтористый калий выпадает в осадок и отфильтровывается от разбавленного раствора хлорной кислоты, которая может быть подвергнута концентрированию и, если необходимо, вакуум-дистилляции. Однако осуществление этого процесса в промышленном масштабе также осложнялось прежде всего вследствие гелеобразного характера осадка. В 1839 г. был разработан аналогичный метод[4], по которому для получения хлорной кислоты предложили использовать перхлорат бария и серную кислоту; ввиду слишком высокой стоимости бариевой соли этот метод не нашел применения. Еще один метод, никогда не использовавшийся в производстве, был открыт и предложен в 1830 г. Серулля[5]; метод заключался в разложении водной хлорноватой кислоты в хлорную при нагревании.

Примерно в 1925 г. был внедрен в промышленности предложенный ранее Уиллардом и Смитом[6] процесс, основанный на окислении перхлората аммония смесью азотной и соляной кислот. Суммарную реакцию можно представить следующим уравнением:

$$34NH_4ClO_4 + 36HNO_3 + 8HCl \longrightarrow 34HClO_4 + 4Cl_2 + 35N_2O + 73H_2O$$

Полученный разбавленный раствор хлорной кислоты концентрируют с повышением температуры до 200 °С, при которой хлор-

ная кислота становится свободной от соляной и азотной кислот. Однако, поскольку возникли опасения, что в процессе производства может произойти взрыв, этот метод больше не использовался в сколько-нибудь крупном масштабе.

Хлорная кислота образует постоянно кипящую смесь (азеотроп), которая содержит 72,4% $HClO_4$ и имеет температуру кипения 203 °С. Небольшие количества безводной хлорной кислоты могут быть получены вакуум-дистилляцией (остаточное давление 8—18 *мм рт. ст.*) при 110—120 °С. По данным Смита и Гелера[7,8], эффективность процесса может быть повышена путем добавления серной или фосфорной кислот, при этом конечный продукт имеет несколько бо́льшую стабильность. Однако безводная хлорная кислота является очень активным реагентом, и ее необходимо приготавливать только непосредственно перед использованием. Если кислоту хранить при комнатной температуре, она заметно темнеет (от лимонно-желтого цвета, через соломенный до бурого) и в конце концов происходит взрыв. Только при температуре жидкого воздуха кислота может сохраняться длительное время[8]. По правилам техники безопасности разрешается перевозить хлорную кислоту с концентрацией до 72% $HClO_4$. Подробнее о безопасном обращении с хлорной кислотой, ее транспортировке и хранении см. в главе XI.

Электролитический метод получения хлорной кислоты анодным окислением HCl был запатентован Уокером[9] в 1918 г. и в дальнейшем исследован Гудвином и Уокером[10]. Они нашли, однако, что для этого процесса можно применять только весьма разбавленные растворы HCl, следовательно, требуется значительная упарка раствора для концентрирования продукта. При использовании 0,1 н. раствора HCl в хлорную кислоту превращается 50% HCl и столько же — в Cl_2, в то время как при применении 1 н. раствора соляная кислота почти на 100% превращается в Cl_2. При работе в три ступени авторы получили удовлетворительные результаты, используя 0,5 н. раствор HCl. В дальнейшем этот процесс был реализован в промышленном масштабе американской фирмой «Genesee Chemical Company of Batavia».

Другой электрохимический метод, основанный на анодном окислении хлората в электролизере с платиновым анодом и стальным катодом, двумя диафрагмами и тремя отделениями, был изучен Ньюнэмом и Мазерсом[11]. Этот метод давал возможность получать примерно 2 н. раствор хлорной кислоты, которую затем можно было сконцентрировать и далее, в случае необходимости, подвергнуть вакуум-дистилляции. Однако авторы установили, что метод обменной реакции между перхлоратом натрия и соляной кислотой, впервые предложенный Крейдером[12] и затем исследованный Мазерсом[13], более пригоден для промышленного

применения. Этот метод состоит в обработке $NaClO_4$ крепкой соляной кислотой для выделения в осадок большей части натрия в виде NaCl, после чего раствор упаривают для удаления избытка HCl и концентрирования хлорной кислоты, которая в дальнейшем может быть очищена путем дистилляции в вакууме.

Процесс Пенета

Процесс Пенета, запатентованный в 1946 г., основан на уже описанном взаимодействии перхлората натрия с соляной кислотой[14]. Процесс имеет ряд особенностей, облегчающих непрерывное производство и более или менее полный автоматический контроль. Эти особенности в основном изложены в патенте.

В настоящее время промышленное производство хлорной кислоты по методу Пенета организовано американской фирмой «Hooker Electrochemical Company of Niagara Falls».

Процесс проводят в несколько стадий:

I. Перхлорат натрия растворяют в воде и обрабатывают избытком концентрированной соляной кислоты для осаждения NaCl.

II. Хлористый натрий отфильтровывают, причем получают фильтрат, содержащий около 32% $HClO_4$.

III. Избыток HCl удаляют выпариванием, затем пары ее конденсируются и возвращаются обратно на первую стадию в виде 35%-ной HCl, при этом концентрация жидкости повышается до 39% $HClO_4$.

IV. Жидкость концентрируют путем упарки до содержания около 57% $HClO_4$; хлористый водород отгоняют с паром.

V. Загрязненная хлорная кислота подвергается вакуум-дистилляции в стеклянной или покрытой стеклом аппаратуре, причем образуется продукт высокой чистоты, содержащий 70—71% $HClO_4$. Образующиеся в кубе кристаллы непрореагировавшего $NaClO_4$ удаляются и возвращаются на первую стадию.

Важными особенностями процесса являются: новое устройство кубов и конденсаторов и метод, с помощью которого кристаллы перхлората натрия непрерывно удаляют из производственного цикла. Эту операцию проводят путем свободного осаждения кристаллов из пульпы в барометрической трубе, погруженной в открытый приемник (затвор); отсюда жидкая масса поступает на фильтр для отделения твердого осадка $NaClO_4$ и подачи его на первую стадию.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ

Возможные методы

Известно большое количество методов получения перхлоратов, и хотя некоторые из них не имеют промышленного значения, они

могут представить определенный интерес и поэтому перечислены ниже для сравнения с другими методами:

1. Электролитическое анодное окисление водного раствора хлората.
2. Электролитическое окисление хлоридов
3. Термическое разложение хлората с образованием перхлората, хлорида и кислорода.
4. Нейтрализация хлорной кислоты соответствующим основанием или некоторыми металлами.
5. Прямое химическое окисление хлоратов сильными окислителями (озон, персульфаты или двуокись свинца).
6. Воздействие крепких минеральных кислот на хлораты с получением перхлората, хлорида и двуокиси хлора.
7. Естественное окисление природных хлоридов.

Электролитическое окисление хлоратов. Электролиз водных растворов хлоратов является единственным промышленным процессом, применяемым в настоящее время для производства перхлората натрия. Однако в качестве товарного продукта собственно перхлорат натрия используется редко; почти исключительно он применяется как промежуточный продукт для получения хлорной кислоты и других перхлоратов (перхлоратов калия, аммония и лития) путем обменного разложения. Эти процессы описаны в соответствующих разделах данной главы.

История развития электролитического метода производства перхлоратов подробно рассмотрена в главе I. Здесь же кратко перечислены (в хронологическом порядке) наиболее важные технологические усовершенствования этого процесса*:

1898 *Ферстер*[15] сообщил следующие данные о проведении процесса: электролит – 5%-ный раствор $KClO_3$ или раствор, содержащий до 50% $NaClO_3$; выход по току увеличивается с повышением концентрации электролита; раствор—нейтральный или кислый, в щелочном растворе окисление хлората происходит только вначале; при использовании раствора $KClO_3$ выходы по току ниже, чем в случае раствора $NaClO_3$. Материал анодов—платина. При высокой плотности тока на платиновом, свинцовом, медном, цинковом или никелевом катодах восстановление хлорида не наблюдается; на стальном или кобальтовом катоде происходит быстрое восстановление. Применение низких температур (17—20 °С) дает лучшие результаты, чем работа при высоких температурах (75 °С); влияние промежуточных температур не исследовано. Плотность тока—до 1660 *а/м*²; ~98%-ный выход по току достигнут электролизом 50%-ного раствора $NaClO_3$ в течение 22 *ч* при плотности тока 830 *а/м*². Рабочее напряжение 4,5 *в*. Теоретически при силе тока 1 *а* за 25 *ч* должны подвергнуться превращению в перхлорат 50 *г* $NaClO_3$. Выделение O_2 наблюдается только в конце электролиза.

---

* Фирма «Pennsylvania Salt Manufakturing Co.» Report, «Investigation of Methods to Produce Sodium Perchlorate without Use of Platinum», pt. I, Literature Review; Aug. 31, 1951; Contract No NONR 372(00), Office of Naval Research.

Уинтелер[16] проводил процесс при следующих условиях: электролит—насыщенный раствор $KClO_3$; результаты применения 20 и 50%-ного раствора $NaClO_3$ почти одинаковы, при работе с 5%-ным раствором $NaClO_3$ достигнуты более низкие выходы; по-видимому, существует минимальная концентрация, превышение которой не дает эффекта; при эквивалентной концентрации электролиз раствора $KClO_3$ дает такие же выходы по току, как и электролиз раствора $NaClO_3$; среда—нейтральная. Материал катодов и анодов - гладкая листовая платина; аноды из платинированной платины не пригодны. Температура должна быть ниже комнатной; при 50—60 °С достигнуты низкие выходы по току, при 100 °С окисление не наблюдается, при кипении раствора происходит катодное восстановление перхлората. Процесс исследован при плотности тока 100, 400, 800 и 1600 *а/м*^{2}; установлено, что выходы по току возрастают с увеличением плотности тока; при катодной плотности тока ниже 200 *а/м*^{2} замечено некоторое восстановление. При работе с раствором $KClO_3$ напряжение составляет 6 *в*, а при использовании раствора $NaClO_3$—от 4 до 4,5 *в*. Для проведения электролиза необходимо механическое перемешивание раствора.

1902—1903. *Леделин*[17] предложил применять бихромат в качестве добавки к электролиту в кислой среде.

1903. *Эксли*[18] использовал растворы $NaClO_3$ с концентрацией 4—66%. Он установил, что при применении раствора бихромата натрия, содержащего 2 *г/л* $Na_2Cr_2O_7$, катодное восстановление не происходит; повышение щелочности среды приводит к снижению выхода по току. Материал анодов - прокаленная платина (пластины размерами 3×4 *см*); в случае анодов из платинированной платины выходы по току значительно более низкие. Катоды - из платинированной платины (односторонне работающие пластины, расположенные по обе стороны анода). При низких температурах достигаются лучшие результаты, при 80 °С перхлораты не образуются; влияние промежуточных температур не изучалось. Процесс исследован при плотности тока 200—800 *а/м*^{2}. Если плотность тока достаточно высока, то лишь значительное снижение концентрации хлората в растворе может вызвать заметное снижение выхода по току. Электролиз необходимо проводить при некоторой минимальной величине анодного потенциала (не указан). Количество выделяющегося озона в процессе электролиза возрастает. Выход по току вначале всегда на несколько процентов ниже, чем в дальнейшем.

1912. *Алманд*[19] сделал обзор промышленных методов получения перхлоратов. Описано применение 60—70%-ных слабокислых растворов $NaClO_3$. Материал анодов—гладкая листовая платина; высокое перенапряжение, как сообщали, приводит к снижению разряда ионов OH^-. Катоды—стальные. Температура электролиза ниже 10 °С, плотность тока 800 *а/м*^{2}, напряжение 6,5—7 *в*; выход по току составляет в среднем 85%, раствор необходимо хорошо перемешивать. Расход электроэнергии на образование 1 *кг* перхлората натрия равен 3,5 *квт·ч*.

1919. Опубликованы данные[20] по электролитическому окислению растворов $KClO_3$ при 27 °С и плотности тока 1500 *а/м*^{2}.

1920. *Уильямс*[21] составил обзор производственной практики получения перхлоратов. Электролизу подвергались нейтральные или кислые растворы, содержащие 600—700 *г/л* $NaClO_3$; материалом для анодов служила платина, а для катодов—сталь. Температура в начале процесса была 30 °С, затем постепенно повышалась до 45—50 °С. По данным Уильямса, выход по току резко не снижался вплоть до 60 °С. При высоких температурах проявлялись преимущества подкисления раствора и достигались лучшие выходы по энергии; средний показатель—3,5, при 42 °С—3,4, при 59 °С—3,0 (данные Уильямса). Каждой температуре соответствовала определенная равновесная концентрация образующегося при электролизе хлористого натрия (2—3 *г/л* NaCl при 30 °С и до 4,7 *г/л* при 59 °С). Плотность тока сначала составляла 4000—5000 *а/м*^{2}, а в конце процесса снижалась до 3900 *а/м*^{2}; напряжение возрастало

по мере хода электролиза, средний выход по току был выше 85%. Выделение O_3 наблюдалось только после падения концентрации $NaClO_3$ ниже 10 *г/л*.

Книбс с сотр.[22], показали, что максимальную электропроводность, которая возрастает с повышением температуры, имеют растворы, содержащие 550—600 *г/л* хлората, и растворы с концентрацией перхлората 600 *г/л*. Изучалось влияние температуры и концентрации раствора электролита на разряд ионов OH^-, Cl^-, ClO_3^- и на другие возможные реакции, происходящие на аноде. Установлено, что подкисление раствора необходимо для снижения потерь тока при разряде ионов OH^- и Cl^-. Обнаружено также, что полное сопротивление перхлоратной ванны гораздо выше в конце, чем в начале процесса, хотя сопротивление электролита может быть неизменным.

1921. *Блау* с сотр.[23] применяли для электролиза растворы, содержащие 60 *г/л* $KClO_3$; материалом для анодов служила платина, а катоды были изготовлены из никеля. Процесс вели при 24—27 °С. При температуре выше 20 °С и низкой плотности тока (1000 *а/м*^{2}) выходы по току заметно падали. Плотность тока на аноде и катоде была одинакова—1500 *а/м*^{2}, напряжение составляло 7,4—8,5 *в*. Выходы по току возрастали с повышением плотности тока на катоде, а изменение плотности тока на аноде было мало эффективным. Перхлорат калия осаждался на анодах даже при высоких скоростях электролита.

1932. *Эрхардт*[24] сообщил об электролизе растворов, содержащих при пуске ванны 800 *г/л* $NaClO_3$. По мере протекания процесса непрерывно добавляли электролит (не допуская падения концентрации ниже 150 *г/л* $NaClO_3$), пока содержание перхлората не достигало 1000 *г/л*. Аноды были изготовлены из платины, катоды—из стали. Электролиз вели при 40—50 °С и плотности тока 3600 *а/м*^{2}. Выход по току составлял 95%, расход электроэнергии на образование 1 *кг* $NaClO_4$—3 *квт·ч*, расход платины на 1 *кг* перхлората—3 *мг*.

1938. *Делавенна*[25] подвергал электролизу насыщенные растворы $NaClO_3$ при 0 °С и ниже. Применение высоких плотностей тока не обязательно, если используются специальные ванны (быстрая циркуляция раствора, охлаждение, давление).

1941. *Руис* с сотр.[26] применяли для электролиза платиновые аноды и установили, что выход по току пропорционален концентрации хлората и обратно пропорционален плотности тока в степени 1/3.

Электролитическое окисление хлоридов. Хотя в более ранних исследованиях[16, 19, 27] рассматривались условия, при которых небольшие количества NaCl могут непрерывно окисляться до $NaClO_4$ в хлоратной ванне, Като с сотр.[28] изучили ступенчатый характер процесса, но проводили его в одной ванне с анодами из двуокиси свинца.

Подвергая электролизу насыщенный раствор NaCl, они установили, что степень превращения NaCl в $NaClO_4$ достигла 98%, выход по току равен 49% при 32 °С и расход электроэнергии на образование 1 *кг* перхлората—17,9 *квт·ч*.

Электролитическое превращение хлоридов щелочноземельных металлов в перхлораты происходит легче, чем анодное окисление солей натрия или калия, при котором выходы по току относительно невелики. Однако в случае лития, имеющего малый ионный радиус и сходного с магнием по химическим свойствам, его хлорид легко превращается в перхлорат с высокими выходами[29, 30]. С другой стороны, хлористый рубидий может быть окислен в процессе электролиза только до хлората[31].

В начале электролиза хлористого аммония образуется взрывчатый NCl_3, а к концу процесса все ионы NH_4^+ исчезают и раствор становится сильно кислым вследствие наличия перхлоратного аниона[30].

В качестве возможного способа получения перхлората было предложено электролитическое окисление раствора гипохлорита натрия на анодах из перекиси свинца[32]. Однако в настоящее время промышленное значение имеет только двухступенчатый электролиз NaCl через хлорат натрия.

Термическое разложение хлоратов. Методы термического разложения хлорноватой кислоты (с образованием хлорной кислоты) и «самоокисления» хлората калия до перхлората были впервые разработаны Серулля[3, 5] еще в 1830—1831 гг. Однако этот процесс, по-видимому, никогда не был реализован в промышленном масштабе, несмотря на то, что изучению реакций, протекающих в ходе его (особенно при разложении солей калия), посвящено большое число исследований. Так, например, Блау и Вейнганд[33] и Мазерс и Алдред определили соотношения температуры и времени, необходимые для оптимального выхода $KClO_4$; другие исследования выполнили Содо[34], Скобай[35], Фармер и Фирт[36], Франкланд и Дингвол[37].

Получение перхлората натрия термическим разложением хлората натрия было запатентовано Шумахером[38]. В патенте указывается соотношение температуры и времени нагрева $NaClO_3$ для достижения оптимального выхода перхлората по предполагаемой реакции

$$4NaClO_3 \longrightarrow 3NaClO_4 + NaCl$$

при одновременном уменьшении влияния побочных реакций полного разложения хлората или перхлората:

$$2NaClO_3 \longrightarrow 2NaCl + 3O_2$$

$$2NaClO_4 \longrightarrow 2NaCl + 4O_2$$

Процесс проводят следующим образом. Хлорат натрия расплавляют и нагревают; температуру поддерживают в пределах 400—600 °С до тех пор, пока расплав не начинает густеть вследствие образования твердых перхлората натрия и хлористого натрия, имеющих температуру плавления выше указанных пределов. Затем массу охлаждают и выщелачивают для растворения перхлората и оставшегося неразложенным хлората натрия; далее их разделяют путем упарки и фракционной кристаллизации. Большая часть перхлората натрия удаляется в качестве целевого продукта, а массу, содержащую хлорат натрия и небольшое количество $NaClO_4$, возвращают в производственный цикл и вместе со свежим $NaClO_3$ подают в плавитель.

При наиболее благоприятных условиях из 4 *моль* разложенного хлората образуется только 3 *моль* перхлората. Однако лабораторные опыты показали, что обычно достигаются гораздо более низкие выходы вследствие сложности установления и поддержания оптимальных условий процесса. Заметное влияние на выход перхлората может оказывать также каталитическое действие загрязняющих примесей. Кроме того, применение высоких температур вызывает затруднения в отношении выбора материалов для аппаратуры. Поэтому термическое разложение хлоратов не является перспективным промышленным методом производства перхлоратов.

Нейтрализация хлорной кислоты. В настоящее время хлорную кислоту получают почти исключительно из перхлората натрия (см. стр. 92). Поэтому нейтрализация $HClO_4$ основанием или металлом (цинк или магний), вероятно, не может служить экономичным методом синтеза перхлоратов в крупном масштабе. Однако данный метод, возможно, окажется полезным как удобный лабораторный способ получения небольших количеств различных перхлоратов (стр. 119).

Прямое химическое окисление хлоратов. Действие сильных окислителей на хлораты для приготовления перхлоратов заслуживает рассмотрения, хотя этот метод и не используется в промышленности.

В определенных условиях (при воздействии озона) из хлоратов образуется небольшое количество перхлоратов; однако работы в этой области еще не закончены, и такой процесс кажется весьма неэффективным. По данным Беннета и Мака[39], некоторые довольно сильные окислители, такие, как перманганат калия и перекись натрия, не оказывают воздействия на водные растворы хлоратов. В то же время другие реагенты (например, персульфат натрия) окисляют хлораты в перхлораты. Эрхардт[40] сообщил, что применение двуокиси свинца в среде крепкой серной кислоты дает высокие выходы перхлоратов. Он приводит подробные данные, относящиеся к этому процессу, и рассматривает возможные методы регенерации двуокиси свинца из образующегося сульфата свинца. Описанный процесс предполагалось использовать в Германии во время второй мировой войны. В настоящее время внедрение этого метода в промышленность нерентабельно вследствие невысоких технико-экономических показателей стадии регенерации PbO_2. Кроме того, Шлахтер[41] указал на трудности аппаратурного оформления обеих ступеней процесса —окисления и регенерации. Однако возможно, что применение средств новой техники снова привлечет внимание к данному методу.

Другие методы получения перхлоратов. Действие сильных минеральных кислот на хлораты дает весьма низкие выходы пер-

хлоратов[42]. Поэтому указанный метод имеет весьма ограниченное промышленное значение, как метод производства только перхлоратов. Однако он является ценным для одновременного получения двуокиси хлора в качестве второго продукта[43].

Мало понятен механизм процесса, при котором небольшие количества перхлоратов, по-видимому, образуются из природных хлоридов при окислении атмосферным воздухом[44] (см. также главу I). Данный процесс может быть следствием окислительного действия атмосферы, фотохимических процессов или действия микроорганизмов. Дальнейшие исследования в этой области, возможно, откроют новые пути производства перхлоратов.

Производство перхлората натрия электрохимическим методом

Впервые перхлораты получил электролитическим методом Стадион[1] в 1816 г., но в промышленности этот метод был применен только в 1895 г. (г. Мансбо, Швеция)[45]. Одна из первых важных работ, в которой указаны условия для получения высоких выходов по току, выполнена Ферстером[15] в 1898 г. (см. главу I.)

Механизм электрохимического образования перхлоратов еще не вполне выяснен. Экслн[18] предполагает, что процесс протекает по схеме:

$$2ClO_3^- \longrightarrow 2ClO_3 + 2e$$

$$2ClO_3 + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + ClO_2^- + 2H^+ + \frac{1}{2} O_2$$

$$ClO_2^- + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow ClO_3^-$$

После разряда ионов ClO_3^- образовавшаяся трехокись хлора разлагает воду, давая смесь перхлората и хлорита с выделением кислорода. Под действием кислорода анион хлорита окисляется в хлоратный анион, при этом суммарная реакция описывается уравнением:

$$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e$$

Беннет и Мак[39] выдвинули теорию прямого химического окисления хлоратов активным кислородом. Они доказывают, что перхлораты образуются на аноде при потенциале более низком, чем потенциал, необходимый для непрерывного разряда какого-либо из присутствующих в растворе ионов. Согласно их теории

при электролизе протекают реакции:

$$H_2O \longrightarrow OH^- + H^+ \longrightarrow O + 2H^+ + 2e$$

$$ClO_3^- + H^+ \longrightarrow HClO_3$$

$$HClO_3 + O \longrightarrow HClO_4 \longrightarrow H^+ + ClO_4^-$$

Книббс и Палфримен[22] соглашаются с Эксли в отношении разряда анионов хлората, но предлагают другой механизм образования перхлоратов. Они считают, что разрядившиеся ионы ClO_3^- не взаимодействуют с водой, а соединяются попарно с образованием Cl_2O_6. Молекулы Cl_2O_6 немедленно реагируют с водой, причем получаются хлорная и хлорноватая кислоты. Таким образом, эти авторы предполагают следующую последовательность реакций:

$$2ClO_3^- \longrightarrow 2ClO_3 + 2e$$

$$2ClO_3 \longrightarrow Cl_2O_6$$

$$Cl_2O_6 + H_2O \longrightarrow 2H^+ + ClO_3^- + ClO_4^-$$

Книббс и Палфримен указывают, что теория Беннета и Мака не дает удовлетворительного объяснения, как изменяется выход по току с изменением pH электролита. В соответствии с любой теорией из одного иона хлората должен образоваться один анион перхлората при прохождении двух фарадеев электричества и 100%-ном выходе по току.

Перхлоратные ванны. В литературе описаны конструкции многих перхлоратных ванн. Однако подробные сведения имеются только о трех рассмотренных ниже современных ваннах. Дополнительная информация приведена также в последнем патенте[46] нового производителя перхлоратов—фирмы «Pennsalt Chemical Corporation».

На рис. 5 и 6 (стр. 100) показано устройство ванны Шумахера (используемой фирмой «American Potash and Chemical Corporation»[47–50]) и ванны, применяемой фирмой «Cardox Corporation»[51]. Из табл. 28 (стр. 101), в которой приведена характеристика двух указанных ванн и ванны фирмы «I. G. Farbenindustrie, A. G., Bitterfeld»[52, 53], видно, что все промышленные электролизеры имеют весьма сходные показатели.

Аноды. В результате исследований окончательно установлено, что для проведения электролиза независимо от механизма реакций, протекающих на электродах, необходим высокий анодный потенциал, который обеспечивается применением главным образом гладкого платинового анода.

В классической литературе содержатся указания на использование только платиновых анодов. Благодаря хорошим свойствам платины проблема ее стоимости в ранних работах не затраги-

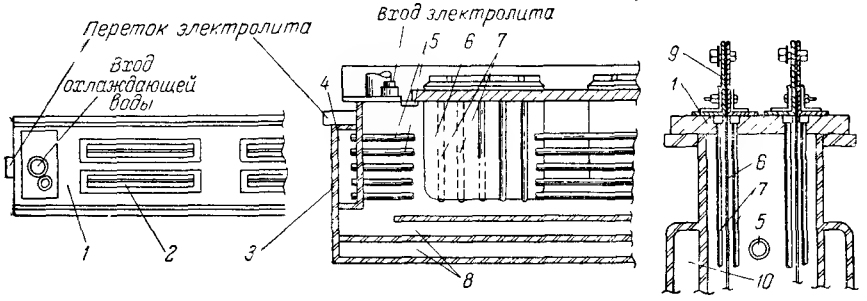


Рис. 5. Перхлоратная ванна Шумахера:

1—крышка; *2*—анодная сборка; *3*—стальной кожух; *4*—коробка для охлаждающей воды; *5*—трубы для охлаждающей воды; *6*—листовой платиновый анод; *7*—стеклянные выравнивающие стержни; *8*—каналы в рубашке для охлаждающей воды; *9*—медные шины, зажимающие листовой платиновый анод; *10*—рубашка (боковой стенки.

валась. Несмотря на высокую стоимость, а также коррозию и эррозию платины (происходящих при электролизе), она была выбрана в качестве анодного материала для промышленных ванн.

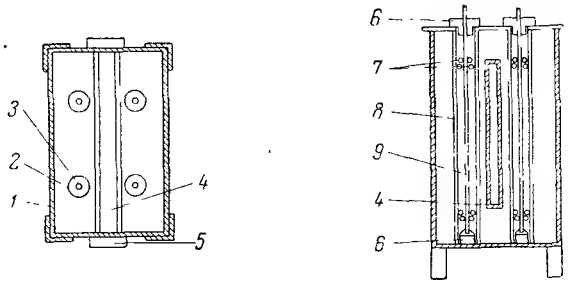


Рис. 6. Перхлоратная ванна фирмы «Cardox Corporation»:

1—кожух (стальные листы и уголки); *2*—стальной катод в виде трубы; *3*—платинированный медный анод; *4*—охлаждающая камера; *5*—катодный зажим; *6*—фарфоровый изолятор; *7*—отверстия для циркуляции электролита в катодной трубе; *8*—катод; *9*—анод.

Первые исследователи применяли гладкую листовую платину (из нее же, как указано в табл. 28, изготовлены аноды двух современных ванн). Если употреблять платинированные аноды, в процессе электролиза выделяется кислород и выход по току падает. Шумахер[48] сформулировал требования, которым должны удовлетворять платиновые аноды; эти требования сводятся к следующе-

Таблица 28

Характеристика ванн для промышленного получения перхлоратов электролитическим методом

Фирма	Корпус	Аноды	Катоды
«Cardox Corporation»	Стальной лист; размеры (в *мм*): 750 × 400 × 825. Емкость — 187 *л*	Четыре платинированных медных стержня: $d = 12{,}7$ *мм*, $l = 750$ *мм*. Расстояние до катодов — 37 *мм*	Четыре стальные трубы: $d = 75$ *мм*, $l = 825$ *мм*. В каждой трубе высверлено 8–10 отверстий диаметром 12,5 *мм*.
«I. G. Farbenindustrie, A. G. Bitterfeld»	Стальной, снабженный специальным покрытием и футерованный кислотоупорным кирпичом; размеры (в *мм*): 3050 × × 1220 × 1980. Емкость — 5500 *л*	Шестнадцать платиновых листов; размеры (в *мм*): 540 × 245 × × 0,05. Износ на 1 *т* продукции — 2,83 *г*. Расстояние до катодов — 10 *мм*	Перфорированные стальные листы (по обе стороны анода)
«American Potash and Chemical Corporation»*	Из мягкой стали; размеры (в *мм*): 2590 × 1250 × 610. Емкость — 167 *л*.	Восемь перфорированных платиновых листов; размеры (в *мм*): 350 × 400 × 0,15. Износ на 1 *т* продукции — 5,66 *г*	Корпус ванны

* Для обеих стадий процесса все показатели ванн одинаковы.

му. Аноды должны обладать небольшим электрическим сопротивлением и хорошей механической прочностью, легко выниматься из ванны для осмотра и взвешивания; отношение площади анодов к их весу должно быть большим, а стоимость их изготовления — низкой. Вследствие высокой стоимости платины расход ее на изготовление анодов должен быть минимальным; в связи с этим электроды стремятся платинировать. Так, например, в ванне фирмы «Cardox Corporation» использованы медные стержни, покрытые платиной (см. табл. 28, стр. 101), а в ваннах фирмы «Pennsalt Chemical Corporation»[46]—по-видимому, платинированные аноды из тантала (заимствовано из патента Баума[54] на изготовление анодов для персульфатных ванн).

Поиски заменителей платины начались почти одновременно с выбором ее в качестве анодного материала. Было предложено много заменителей: вольфрам и молибден —Ангелом[55], графит—Ульманом[2] и Сивоненом[56], кремний—Шохом и Притчетом[57], магнетит—Ульманом[2], двуокись марганца—Говардом[58] и двуокись свинца. Только последний материал, двуокись свинца, оказался пригодным в производстве перхлората натрия. В 1934 г. Ангел и Мелквист[59] сообщили, что перхлораты могут быть получены при применении анодов из PbO_2. Они нашли, что выход по току возрастает с повышением анодной плотности тока до 2000 $a/м^2$, достигая максимальной величины (79,2%) при 15 °С. В том же году Като и Коизуми[60] получили перхлорат, используя аноды из двуокиси свинца, с выходом по току 58%. Китахара и Осуга[61] при аналогичных электродах сумели повысить выход по току с 41 до 70% путем добавления к электролиту фтористого натрия.

Григгер с сотр.[62] получили отличные результаты при превращении хлората в перхлорат, применяя аноды из PbO_2. Это было подтверждено также Шумахером с сотр.[63]. Робертсон и Гофман[64] описали промышленную ванну для производства перхлоратов с использованием анодов из двуокиси свинца.

Катоды. В большинстве перхлоратных ванн катодом служит мягкая сталь, которая обычно применяется также в качестве материала для ванны. Экономические преимущества ее употребления очевидны. Сталь предохраняют от разрушения добавлением аниона хромата в электролит. Восстановление хлоратов или гипохлоритов на катоде с выделением хлоридов предотвращается в присутствии хромата, образующего защитную пленку на электроде.

Ангел и Мелквист[59] нашли, что при получении перхлоратов в электролизере с анодами из двуокиси свинца добавка хроматов недопустима. Позднее это было подтверждено многими авторами[62-64]. В отсутствие аниона хромата мягкая сталь не пригодна в качестве материала для катода. Поэтому для производства

перхлората натрия в электролитической ванне с анодами из двуокиси свинца были использованы катоды, изготовленные из никеля (как чистого, так и в виде сплава) и нержавеющей стали[65].

Электролит для питания перхлоратных ванн содержит обычно хлорат натрия, перхлорат натрия, хромат натрия, хлористый натрий и иногда сульфат натрия, хлористый кальций и хлористый магний. Точный состав электролита зависит от условий работы ванн. Если ванна работает периодически, для ее питания применяют электролит с высокой концентрацией хлората натрия (от 500 до 600 *г/л*). В растворе содержится также немного перхлората натрия вследствие возврата маточной жидкости после выделения $NaClO_4$. Концентрация хромата натрия должна поддерживаться в пределах 0,5—5 *г/л*. Хлористый натрий может вводиться в ванну вместе с хлоратом натрия, в котором он содержится в небольшом количестве, и с маточником от выделения перхлората.

Книбс и Палфримен[22] нашли, что концентрация хлор-ионов устанавливается на постоянном уровне и зависит от температуры. Если используется чистый хлорат натрия, хлорид образуется, по-видимому, в результате диспропорционирования хлората:

$$4ClO_3^- \longrightarrow 3ClO_4^- + Cl^-$$

Наличие в электролите сульфата натрия объясняется его присутствием в хлорате натрия в качестве примеси.

Хлористый кальций и хлористый магний совместно или раздельно добавляют к электролиту для повышения выхода по току путем уменьшения степени восстановления хлоратов и гипохлоритов на катоде.

Для непрерывного процесса[47] характерно высокое содержание в электролите перхлората натрия. Типичный состав электролита в этом случае: 400 *г.л* $NaClO_4$, 400 *г.л* $NaClO_3$ и 5 *г/л* $Na_2Cr_2O_7$.

Режимы эксплуатации. Температура электролита оказывает влияние на плотность тока, расход электроэнергии, износ платиновых электродов и выход по току. Прежние перхлоратные ванны работали при низких температурах (10—30 °С), в то время как в современных ваннах электролиз проводят при более высоких температурах (40—60 °С). Уильямс[21] указывает, что суммарный выход по току очень мало изменяется с повышением температуры вплоть до 60 °С, а Книбс и Палфримен[22] достигли выхода по току 93% при 30 °С и 83% при 60 °С. Напряжение на ванне падает с повышением температуры. По данным Уильямса, напряжение составляло 6,5 *в* при 30 °С и 5 *в* при 60 °С. Книбс и Палфримен получили приблизительно те же результаты: 6,45 *в* при 30 °С и 5,26 *в* при 60 °С. Расход электроэнергии на 1 *кг* полученного пер-

хлората находится в прямой зависимости от выхода по току и напряжения на ванне. Если выход по току не зависит от температуры, то при более высокой температуре расход электроэнергии на образование 1 *кг* $NaClO_4$ будет меньше. Износ платиновых электродов[48] увеличивается с повышением температуры от 40 до 65 °С.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что рабочую температуру перхлоратной ванны следует поддерживать в пределах 35—50 °С.

Скорость циркуляции электролита через ванну будет меняться с изменением условий ее работы. Во всех перхлоратных ваннах необходимо отводить тепло для обеспечения требуемой температуры. Большинство промышленных ванн оборудовано охлаждающими змеевиками (составляющими часть корпуса ванны), которые могут служить также катодами ванны. За счет более быстрой циркуляции раствора через ванну отвод тепла из нее повышается. В общем случае высокие плотности тока, низкие рабочие температуры (менее 30 °С) и малое содержание хлората (менее 100 *г/л*) благоприятствуют пропусканию электролита через ванну с большой скоростью; справедлива также обратная зависимость.

Даже в самых ранних работах по электролизу хлората натрия указывается на проведение процесса в нейтральном или слабокислом растворе во избежание разряда ионов OH^-. Леделин[17] получил патент на поддержание нещелочной среды в перхлоратной ванне. Книбс и Палфримен[22] поддерживали низкую концентрацию гидроксильных ионов, уменьшая таким образом их разряд и влияние на плотность тока. Уильямс[21] отметил преимущества периодического добавления кислоты, только при высокой температуре (40—60 °С). В промышленных перхлоратных ваннах применяют слабокислый электролит: pH=6,6—6,8.

Выход по току в перхлоратной ванне с анодами из гладкой платины и содержащей более 100 *г/л* $NaClO_3$ составляет 90% и выше. Согласно Эрхардту[24], выход по току составлял 95%, а по данным Уильямса[21]—85%. Книбс и Палфримен[22] нашли, что выход по току повышается с понижением температуры. Ими достигнут выход по току 93% при 30 °С и 83% при 60 °С. Шумахер[48] получил выход по току 90% при содержании хлората 90—100 *г/л* и 70% при концентрации 5—90 *г/л* $NaClO_3$. В общем случае выход по току быстро падает при уменьшении содержания хлората натрия ниже 100 *г/л*. В конце электролиза наблюдается выделение озона[15, 18, 21], что приводит к снижению выхода по току. В работах, опубликованных в последнее время, указывается, что высокие выходы по току (более 90%) в производстве перхлората натрия[62, 63] могут быть также получены при использовании анодов из двуокиси свинца.

Превращение хлората в перхлорат практически является полным. Некоторое количество хлората может быть потеряно вследствие разложения, если для поддержания нужного pH слишком быстро вводят концентрированную соляную кислоту. Хлор-ион, поступающий в виде соляной кислоты, превращается в хлоратный и затем в перхлоратный анионы. Поэтому для определения степени истинного превращения хлорида и хлората в перхлорат необходимо учитывать, что к раствору (содержащему NaCl и $NaClO_3$), который поступает на питание ванн, добавляют соляную кислоту для корректировки pH электролита.

Технико-экономические показатели производства перхлората натрия зависят частично от количества платины, потерянной в ванне. Разрушение платины происходит вследствие химической коррозии (преобладающий процесс) и путем эррозии. Платина, разрушаемая в результате коррозии, не обязательно должна находиться в электролите, удаляемом из электролизера в растворенном состоянии; часть ее может содержаться в шламе, выгружаемом из ванны. Можно предположить, что коррозия возникает на гранях кристаллов платины, где наблюдается наибольшая концентрация загрязняющих примесей. Когда материал на гранях химически разрушается, твердые кристаллы платины отделяются и попадают в шлам. Шумахер[48] сообщил, что расход платины на 1 *т* готового перхлората натрия равен 5,6 *г*, по данным фирмы «I. G. Farbenindustrie, A. G., Bitterfeld»[24, 53], расход платины на 1 *т* перхлората калия составлял 3 *г*. Гейтман заявил (пат. США 28256243), что степень регенерации платины, потерянной в ванне для получения перхлората натрия, равна 91,9%.

По вопросу о фактических потерях платины при эксплуатации ванн опубликовано очень мало работ. По данным Шумахера[48], при повышении температуры от 40 до 65 °С потеря платины увеличивается. Он также сообщил об увеличении потери платины при возрастании плотности тока с 3100 до 4600 $а/м^2$. Филип и Морган[68] установили, что с ростом содержания хлорида в электролите потери платины увеличиваются.

Падение напряжения в перхлоратной ванне зависит главным образом от четырех факторов: расстояния между анодом и катодом, типа и концентрации солей в электролите, плотности тока на аноде и температуры электролита. В целом суммарное падение напряжения на ванне возрастает при: а) увеличении расстояния между анодами и катодом; б) высоком содержании аниона перхлората и низком содержании иона ClO_3^- в электролите, в) повышении анодной плотности тока и г) понижении температуры. В дополнение к этому падение напряжения в аноде (вследствие его омического сопротивления и сопротивления соединения анода с токоподводящими шинами) и условия токоподвода к катодам

оказывают влияние на общее падение напряжения на ванне. Благодаря возможности более близкого расположения электродов в малой лабораторной ванне падение напряжения на ней обычно ниже (5—6 *в*), чем падение напряжения на промышленной ванне (6,5—7 *в*).

Расход электроэнергии для перхлоратной ванны прямо пропорционален падению напряжения на ней и выходу по току. Согласно Эрхардту[24], расход электроэнергии на образование 1 *кг* перхлората натрия равен 3 *квт·ч*, а по данным Алманда[19]— 3,5 *квт·ч*. Шумахер[48] сообщил, что для получения 1 *кг* $NaClO_4$ требуется 4,4 *квт·ч* (переменный ток); сюда входит и расход электроэнергии для питания двигателей вспомогательного оборудования процесса (вентиляторы, насосы, центрифуги и др.). Очевидно, что конструкция перхлоратной ванны и выбранные условия эксплуатации оказывают прямое влияние на расход электроэнергии.

В табл. 29 приведены показатели работы различных промышленных ванн для получения перхлората натрия. В ваннах фирмы «American Potash and Chemical Corporation» сырьем для первой стадии процесса служит хлорат натрия, а продукт представляет собой смесь $NaClO_3$+$NaClO_4$; сырьем для второй стадии является смесь $NaClO_3$+$NaClO_4$, продукт этой стадии—перхлорат натрия. Как видно из табл. 29, режим эксплуатации ванны принимают в зависимости от ее конструкции и типа анодов.

Таблица 29

Показатели работы различных промышленных ванн для производства перхлората натрия

Показатели	Ванна фирмы «Cardox Corporation»	Ванна фирмы «I. G. Farbenindustrie, A. G. Bitterfeld»	Ванна фирмы «American Potash and Chemical Corporation»	
			1-я стадия	2-я стадия
Электролит				
Начальная концентрация $NaClO_3$, *г/л*	650—700	400—500 (далее периодическая добавка)	600	90—110 (+500 *г/л* $NaClO_4$)
Начальная концентрация $Na_2Cr_2O_7$, *г/л*	1	3—4	5	5
pH среды	<10,5	Слабокислая	6,1—6,4	—
Температура	45—55	35	40—45	40—45
Конечный раствор				
Концентрация $NaClO_4$, *г/л*	800	1000	500	580—600
Концентрация $NaClO_3$, *г/л*	20	<50	90—110	5

Продолжение табл. 29

Показатели	Ванна фирмы «Cardox Corporation»	Ванна фирмы «I. G. Farbenindustrie, A.G., Bitterfeld»	Ванна фирмы «American Potash and Chemical Corporation»	
			1-я стадия	2-я стадия
Электротехнические данные				
Нагрузка на ванну, *а* . .	500	12000	5000	5000
Плотность тока, $а/м^2$				
на аноде	5200	3000	3110	3110
на катоде	—	—	770	770
Напряжение, *в*	6,2—6,8	6,5	6,8	6,8
Выход по току, % . . .	97	—	90	70
Выход по энергии, % . .	—	—	14,4	11,4
Расход электроэнергии на 1 *кг* $NaClO_4$, *квт·ч* . .	3,55	4,1	3,3	4,2
Прочие показатели				
Потери платины, *г/т* . .	—	2,8	5,6	5,6
Производительность . . .	0,9 *кг/ч* (1 ванна)	83 *т/месяц* (5 ванн)	—	—
Способ эксплуатации . .	Периодический	Периодический (8 суток), с рециркуляцией электролита через 5 ванн последовательно	Непрерывный, с рециркуляцией электролита по 7,4 *л/мин* через каждую ванну параллельно	Периодический, с рециркуляцией электролита по 7,4 *л/мин*

Схемы производства хлората натрия, перхлоратов натрия и калия, используемые фирмами «American Potash and Chemical Corporation»[47–50], «Cardox Corporation»[51] и «I. G. Farbenindustrie, A. G., Bitterfeld»[52, 53], изображены на рис. 7—9 (стр. 108 сл.).

Производство перхлората калия

Перхлорат калия может быть получен в электролитической ванне аналогично перхлорату натрия. Однако на практике этим методом не пользуются вследствие низкой растворимости перхлората калия по сравнению с перхлоратом натрия. В ваннах для производства $KClO_4$ даже при больших скоростях циркуляции электролита[23] происходит зарастание анодов кристаллами. Ферстер[25] сообщил, что выход по току при электролизе хлората калия ниже, чем при электролизе хлората натрия.

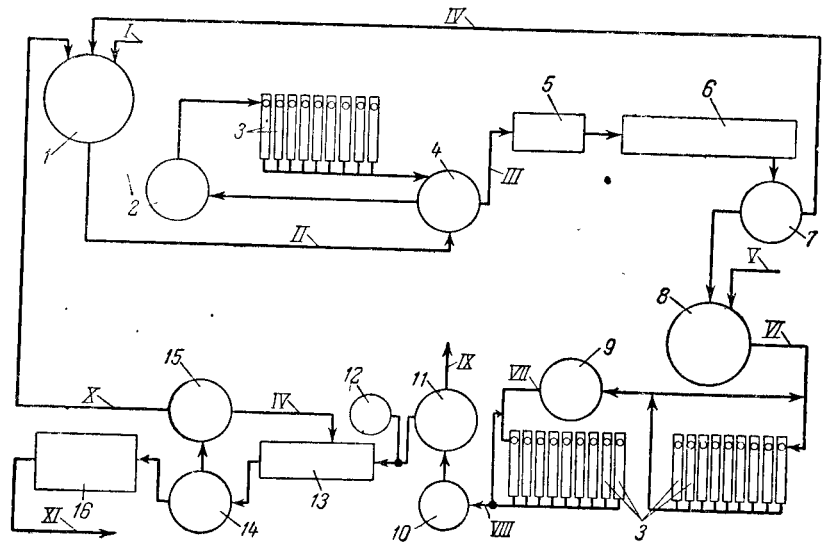


Рис. 7. Схема производства хлората натрия, перхлоратов натрия и калия с выделением $KClO_4$ (фирма «American Potash and Chemical Corporation»):

1, *8* —растворнтели; *2* —мерник электролита; *3*—ванны; *4*, *9*- сборники; *5* —фильтр; *6*, *13*—кристаллизаторы; *7*, *14* центрифуги; *10*—осадитель; *11*—сгуститель; *12*—сборник раствора KCl; *15*—испарнтель; *16*—сушилка. *I*—$Na_2Cr_2O_7$, HCl: *II*—насыщенный раствор NaCl; *III*—растворы $NaClO_3$ (600 *г/л*) и NaCl (120 *г/л*); *IV*—маточный раствор; *V*—вода, $Na_2Cr_2O_7$, $MgCl_2$; *VI*—раствор $NaClO_3$ (600 *г/л*); *VII*—растворы $NaClO_4$ (500 *г/л*) и $NaClO_3$ (90 *г/л*); *VIII*—раствор $NaClO_3$ (<56 *г/л*); *IX*—$BaCrO_4$, $MgCO_3$; *X*—NaCl (тв.); *XI*—товарный $KClO_4$ на измельчение.

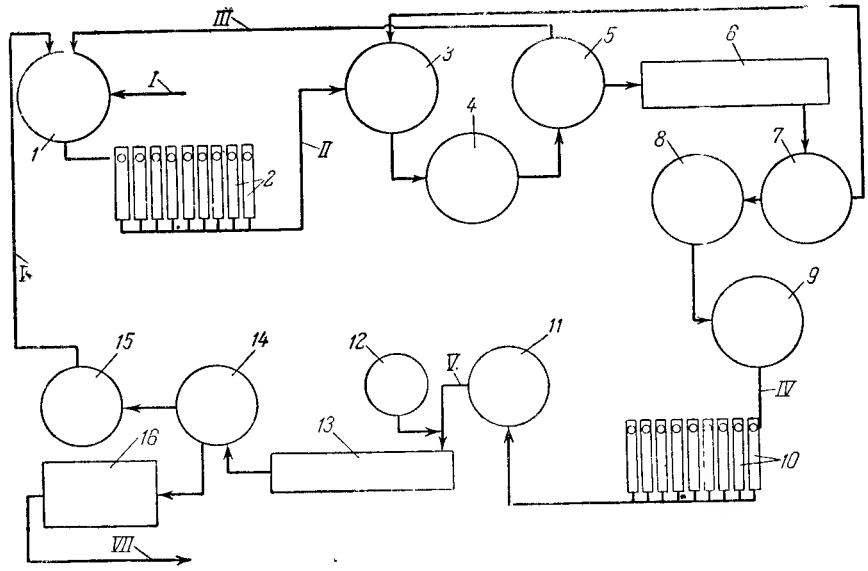


Рис. 8. Схема производства хлората натрия и перхлоратов натрия и калия с выделением $KClO_4$ (фирма «Cardox Corporation»):

1 -мерник для питания рассолом хлоратных ванн; *2*—хлоратные ванны; *3*—сборник электролита из хлоратных ванн; *4*, *15*—испарнтели; *5*—деканrер; *6*, *13*—кристаллизаторы; *7*, *14*—центрнфуги; *8* —растворитель; *9*—мерник для питания электролнтом перхлоратных ванн; *10* перхлоратные ванны; *11*—сборник электролита из перхлоратных ванн; *12*—сборник раствора KCl; *16*—сушилка. *I*—раствор NaCl (200—300 *г/л*); *II* -растворы $NaClO_3$ (450—550 *г/л*) и NaCl (85 *г/л*); *III* -водный раствор NaCl; *IV*—раствор $NaClO_3$ (650 -700 *г/л*); *V*—растворы $NaClO_4$ (800 *г/л*) и $NaClO_3$ (20 *г/л*); *VI*—раствор NaCl (280 *г/л*); *VII*- -товарный $KClO_4$.

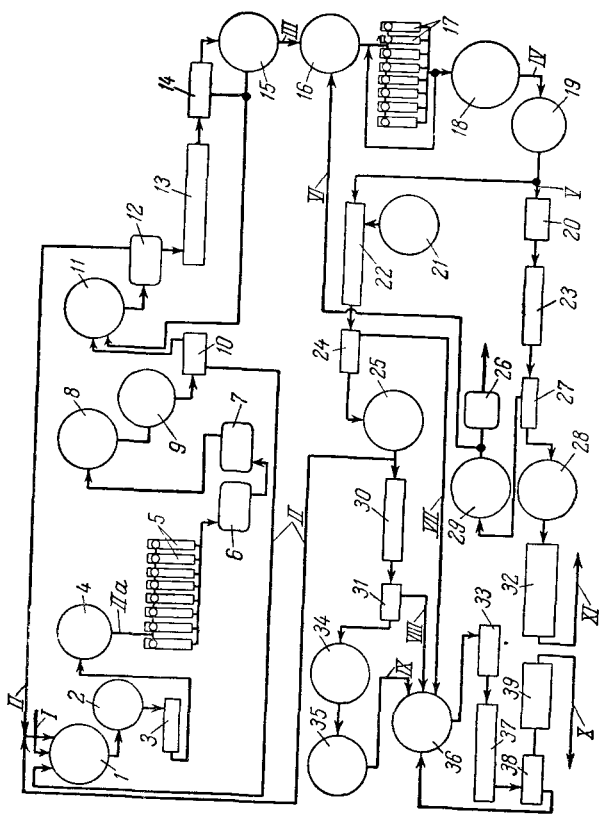


Рис. 9. Схема производства хлората натрия и перхлоратов натрия и калия (фирма «I. G. Farbenindustrie, A. G. Bitterfeld»):

1, 11– растворители; *2*—осадитель; *3, 33*—фильтры, *4*—мерник для питания рассолом хлоратных ванн; *5*—хлоратные ванны; *6*—сборник шлама; *7, 12*—песочные фильтры; *8*—мерник для питания раствором испарителя; *9, 19, 25, 29*—испарители; *10, 20*—фильтрпрессы; *13, 22, 23, 30, 37*—кристаллизаторы; *14, 24, 27, 31, 38*—нуч-фильтры; *15, 28*—центрифуги; *16*—аппарат для приготовления раствора, поступающего в перхлоратные ванны; *17*—перхлоратные ванны; *18*—сборник жидкости из перхлоратных ванн; *21*—сборник раствора KCl (300 *г/л*), *26*—утилизатор раствора с получением $KClO_3$; *32, 39*—сушилки; *34*—система трех аппаратов: испарителя, кристаллизатора и нуч-фильтра; *35*—система трех аппаратов: растворителя, кристаллизатора и нуч-фильтра; *36*—сборник.

I—Na_2CO_3; *II*- NaCl, *IIa*—HCl; *III* $NaClO_3$ (крист.); *IV*—раствор $NaClO_3$ (1000 *г/л*); *V*—раствор $NaClO_3$ (1300 *г/л*); *VI*—концентрированный маточный раствор; *VII, VIII, IX*—1-я, 2-я и 3 я порции $KClO_4$; *X*—товарный $KClO_4$; *XI*—товарный $NaClO_4$.

Перхлорат калия получают взаимодействием перхлората натрия с небольшим избытком хлористого калия:

$$NaClO_4 + KCl \longrightarrow KClO_4 + NaCl$$

При нормальных температурах образуется стабильная пара солей. Поэтому их взаимную растворимость можно выразить в форме взаимной растворимости системы $KClO_4$—NaCl—H_2O (рис. 10).

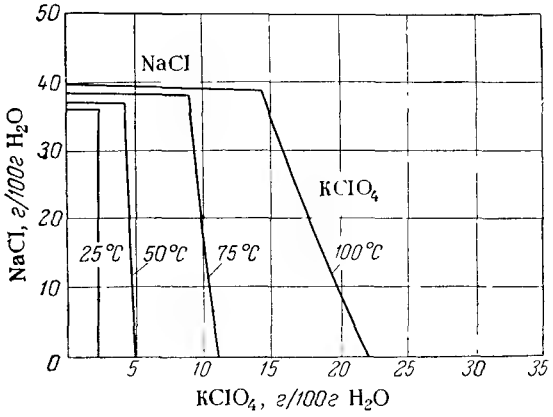


Рис. 10. Взаимная растворимость компонентов в системе $KClO_4$—NaCl—H_2O (по данным Согреса и Neumeistera, Caliche, **10**, 492, 1929).

Реакцию проводят при высокой температуре, при этом значительная часть хлористого натрия удаляется. Затем раствор охлаждают для кристаллизации $KClO_4$. При поддержании необходимой скорости кристаллизации можно регулировать размеры кристаллов. Далее перхлорат калия отделяют и промывают на центрифуге и подают непосредственно в сушилку[48].

В принципе разделение этих двух солей аналогично подробно описываемому ниже процессу разделения перхлората аммония и хлористого натрия.

Производство перхлората аммония

В промышленном производстве перхлората аммония в качестве исходного сырья применяют перхлорат натрия, а ион аммония вводится с такими веществами как хлористый аммоний, сульфат или нитрат аммония[49, 67–70].

Фирма «Western Electrochemical Company (ныне фирма «American Potash and Chemical Corporation») на заводе в г. Гендерсоне (США, штат Невада) первоначально эксплуатировала метод, основанный на обменной реакции перхлората натрия с хлористым аммонием:

$$NaClO_4 + NH_4Cl \longrightarrow NH_4ClO_4 + NaCl$$

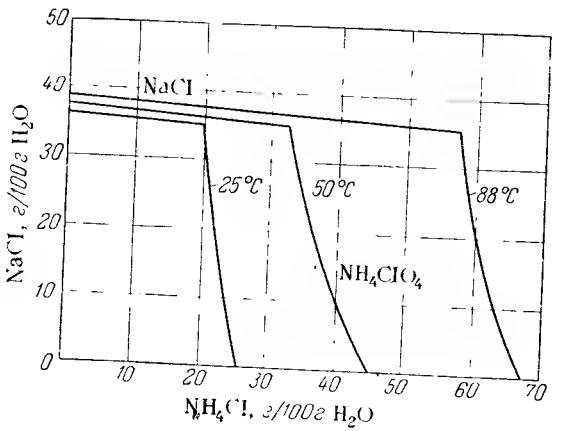


Рис. 11. Взаимная растворимость компонентов в системе NH_4ClO_4—NaCl—H_2O (по данным Шумахера и Стерна[73]).

Разновидность этой реакции, разработанная Шумахером[71–73], исключает необходимость производства хлористого аммония; процесс состоит во взаимодействии перхлората натрия с аммиаком и соляной кислотой:

$$NH_3 + HCl + NaClO_4 \longrightarrow NH_4ClO_4 + NaCl$$

Возможность осуществления этого процесса основана на соотношении совместной растворимости перхлората аммония и хлористого натрия, которое позволяет разделить продукты реакции фракционированной кристаллизацией. Данные о их взаимной растворимости графически представлены на рис. 11 для трех температур. Растворимость хлористого натрия изменяется незначительно с изменением температуры, в то время как растворимость перхлората аммония при совместном присутствии зависит от температуры. Таким образом, при охлаждении насыщенного раствора в качестве примеси к перхлорату аммония осаждается лишь немного хлористого натрия. Далее при добавлении небольшого количества воды к раствору система может быть насыщенной по отношению к перхлорату аммония и ненасыщенной по отношению к хлористому натрию. При охлаждении этой системы образуются чистые кристаллы перхлората аммония.

Процесс является непрерывным; при этом осуществляются следующие основные операции:

1. Реакция между аммиаком, соляной кислотой и перхлоратом натрия.
2. Фракционированная кристаллизация перхлората аммония.
3. Центрифугирование перхлората аммония.
4. Фракционированная кристаллизация хлористого натрия.
5. Центрифугирование хлористого натрия.
6. Сушка, рассев, смешивание и упаковка товарного перхлората аммония.

Упрощенная схема процесса представлена на рис. 12.

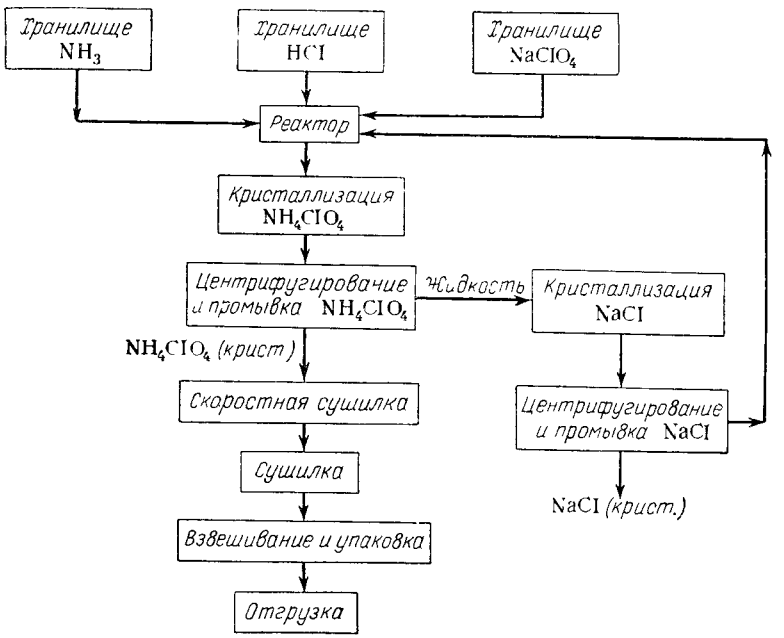


Рис. 12. Упрощенная схема производства перхлората аммония.

Система реакторов. Реакция протекает в системе, состоящей из двух реакторов. Первый реактор представляет собой покрытый стеклом сосуд емкостью 3785 *л*, снабженный паровой рубашкой. Здесь происходит реакция между аммиаком, 31,8%-ной соляной кислотой и 56%-ным раствором перхлората натрия при атмосфер-

ном давлении, 77 °С и умеренном перемешивании. Около 25% тепла, потребного для проведения процесса, выделяется по экзотермической реакции между аммиаком и соляной кислотой. В этот реактор добавляют также рециркулирующую жидкость из сборника маточника от хлористого натрия. Полученный раствор содержит в среднем 30% перхлората аммония и 15% хлористого натрия. Кроме этого, в аппарат прибавляют небольшое количество очищенной воды, чтобы реакционная жидкость не была насыщенной. Реакция продолжается примерно 30 *мин*, затем содержимое реактора при pH=5,5 поступает в покрытый стеклом контрольный бак с паровой рубашкой и емкостью 2840 *л*. Этот сосуд служит для поддержания постоянства состава потока жидкости, подаваемой на кристаллизацию. Настройка системы реакторов и кристаллизаторов производится непрерывно с центрального щита управления. pH жидкости, вытекающей из реактора, корректируется автоматическим регулированием в узких пределах потока соляной кислоты; pH жидкости, вытекающей из контрольного бака, регулируется введением вторичного потока аммиака. В случае низкого pH все потоки, поступающие в реактор, отключаются и содержимое реактора автоматически вновь возвращается на обработку, пока pH не будет скорректирован ручным способом или автоматически. В случае высокого pH рецикл не происходит и корректировка производится вручную.

Кристаллизация перхлората аммония. Раствор, содержащий 15% хлористого натрия и 30% перхлората аммония, непрерывно удаляется из контрольного бака и подается в кристаллизатор, где смешивается с большим количеством циркулирующего маточника. Смесь охлаждается при удалении части воды в выпарной секции кристаллизатора*. Затем она проходит через слой кристаллов, переставая быть пересыщенной и вызывая их рост. Далее жидкость вновь смешивается с потоком из контрольного бака. Процесс образования кристаллов весьма важен. Распределение размеров кристаллов, так же как их качество, регулируется путем изменения степени пересыщения и скорости рециркуляции смеси, температуры кристаллизации и высоты слоя кристаллов.

Чтобы уменьшить возможность внезапного образования новых кристаллов, степень пересыщения циркулирующей жидкости поддерживается в метастабильной области. За счет классифицирующего действия циркулирующего раствора только более крупные кристаллы оседают на дно.

Центрифугирование перхлората аммония. Пульпа готовых кристаллов, состоящая из 40% перхлората аммония (в виде

* По-видимому, эта операция осуществляется в вакуум-кристаллизаторах – *Прим. ред.*

кристаллов), 10% перхлората аммония и 13% хлористого натрия в растворе, непрерывно удаляется из кристаллизатора и при температуре около 43 °С подается на центрифугу. До поступления в центрифугу пульпа проходит через питатель центрифуги, где она дополнительно сбогащается, что значительно снижает нагрузку на центрифугу. Кристаллы отфугговывают для удаления маточника, промывают очищенной водой, подсушивают (отжимают на центрифуге) и непрерывно выгружают в бак для повторного взмучивания (репульпирования). В результате такой операции получают постоянный поток кристаллов перхлората аммония с влажностью примерно 5%. Промытые кристаллы загружают непосредственно в емкость, заполненную насыщенным раствором перхлората аммония, в присутствии которого снижается содержание хлорида в соли. Кроме того, насыщенный раствор NH_4Cl, возвращаемый с операций сушки и упаковки, используется для транспорта кристаллов на сушку.

Кристаллизация хлористого натрия. Эта стадия заключается в выделении хлористого натрия из жидкости сборника маточника, в который поступают промывная вода и маточный раствор из кристаллизатора и центрифуги для перхлората аммония. Поток жидкости из сборника непрерывно смешивается с циркулирующим насыщенным раствором хлористого натрия из кристаллизатора, действующего аналогично кристаллизатору перхлората аммония. До входа в испарительную секцию кристаллизатора смесь подогревают паром в теплообменике. Хлористый натрий кристаллизуется при 77 °С. В этом случае испаряется около 20% воды, находящейся в питающем растворе. В противоположность перхлорату аммония на рост кристаллов обращают мало внимания, обеспечивая только получение частиц определенных размеров для легкого центрифугирования и промывки.

Центрифугирование хлористого натрия. Пульпа хлористого натрия предварительно обогащается в питателе центрифуги. Затем пульпу подают на центрифугу, где кристаллы отфугговывают, промывают водой и отжимают. Кристаллы, содержащие в качестве загрязняющих примесей 0,01% $NaClO_3$ и 0,9% NaClO , выгружаются в растворитель хлористого натрия, который таким образом регенерируется как побочный продукт. Маточник и промывная вода из центрифуги, так же как и часть жидкости из хранилища второй ступени, стекают в сборник маточника при выделении NaCl; эта смесь возвращается в реактор, замыкая цикл.

Сушка и упаковка перхлората аммония. Вследствие потенциальной опасности окончательной сушки последние стадии процесса проводят в зданиях, специально спроектированных для обеспечения безопасной работы.

Пульпу перхлората аммония, содержащую 25% кристаллов перхлората аммония и 19% перхлората аммония в растворе, перекачивают в питатель центрифуги второй ступени, расположенной в отделении сушки и упаковки. Избыток маточника перетекает из верхней части питателя самотеком по трубопроводу в сборник маточника второй ступени. Жидкость с высоким содержанием кристаллов перхлората аммония из питателя подают на центрифугу второй ступени с помощью гибкого шланга. Маточник стекает в сборник, а промывные воды направляют в сосуд для растворения мелких кристаллов.

Кристаллы с центрифуги поступают в скоростную сушилку, где поток нагретого воздуха (140 °С) уносит поверхностную влагу (конечное содержание влаги около 0,5%). Скоростная сушка приводит к снижению степени агломерации частиц и предотвращает их прилипание к противням туннельной сушилки. Запыленный воздух из скоростной сушилки отсасывают в мокрый скруббер, раствор из которого собирают и периодически направляют в сосуд для растворения мелких кристаллов.

Далее горячие кристаллы (~100 °С) перхлората аммония выгружают и по наклонному желобу подают в туннельную сушилку. Здесь содержание влаги снижается до величины менее 0,02%. Для равномерного распределения кристаллов поперек сушилки применяют специальный вибрационный питатель. За счет вибрации сушильных лотков (противней) кристаллы передвигаются вдоль сушилки. Амплитуда вибрации регулируется электронным прибором таким образом, что может изменяться толщина слоя кристаллов и время их пребывания в сушилке. Удаление влаги достигается подачей воздуха, нагретого до 140 °С, через замкнутые пространства, расположенные непосредственно под сушильными поверхностями (плитами). Нагретый воздух пропускают также противотоком над лотками для удаления влаги, испаряющейся из материала. Воздух далее отсасывают из сушилки в скруббер.

Горячие сухие кристаллы подаются из сушилки через вибрационный лоток в бункер, емкость которого соответствует получасовой производительности сушилки. Этот бункер служит промежуточным (аварийным) сборником на случай временной остановки расположенного ниже по потоку оборудования. Продукт из бункера поступает на ситчатый распределительный питатель с электромагнитным вибратором для подачи NH_4ClO_4 его равномерным слоем на классификацию (рассев). Двухступенчатое сито, вибрация которого регулируется с помощью электронных устройств, отделяет продукт от кристаллов большего и меньшего размеров. Мелочь и крупные кристаллы направляют по желобу в растворители.

Сухой продукт с рассева подается в загрузочное отверстие одного из двух смесителей, каждый из которых вмещает 9000 *кг* вещества. Когда один из смесителей заполнен на 50%, поток продукта переключают во второй смеситель, затем загрузочное отверстие закрывается и смеситель начинает вращаться со скоростью 10 *об/мин*; за время смешения (15 -30 *мин*) обеспечивается однородность смеси кристаллов.

По окончании операции смешения к разгрузочному отверстию смесителя присоединяют автоматическое взвешивающее устройство. Когда в бункер загружено примерно 113 *кг* продукта, поток автоматически отключается; содержимое бункера вручную выгружают в бочку, выложенную пластическим материалом. В бочку помещают также силикагель и обкладку из пластмассы заклеивают. Бочку закрывают и отвозят на склад.

Для использования в качестве окислителя ракетного топлива продукт должен удовлетворять следующим техническим требованиям (реакция по метиловому оранжевому нейтральная, максимальное содержание веществ—в %):

Перхлорат аммония	99	Хлораты ($NaClO_3$)	0,15
Сульфатированный остаток (зола)	0,25	Нерастворимые примеси	0,1
Хлориды (NH_4Cl)	0,2	Броматы ($NaBrO_3$)	0,04
Сульфаты [$(NH_4)_2SO_4$]	0,2	Нещелочные металлы	0,04

Для этого требуется тщательный контроль продукции по многим показателям. Кроме того, в различных точках системы кристаллизации и окончательной обработки отбираются пробы для контроля процесса.

Конструкционные материалы. Для определения скорости коррозии различных материалов в растворах перхлората аммония с хлористым натрием еще до организации промышленного производства NH_4ClO_4 были проведены специальные исследования. На основе испытания образцов погружением в растворы и опыта работы экспериментальных установок были подобраны соответствующие конструкционные материалы. Все сварные трубопроводы и аппараты средней емкости выполнены из нержавеющей стали типа 347. Для больших емкостей пригодна нержавеющая сталь типа 316. Оборудование, находящееся в контакте с соляной кислотой (система реакторов), во избежание коррозионного действия соляной кислоты изготовлено из покрытой стеклом стали. Сушилки в начальный период эксплуатации были оборудованы медными змеевиками. Однако в дальнейшем было установлено, что пыль перхлората аммония способствует образованию агрессивных продуктов, снижающих температуру его разложения, что в результате вызывает ряд небольших вспышек. Поэтому медные змеевики были заменены змеевиками из нержавеющей стали.

Техника безопасности. Поскольку перхлорат аммония относится к взрывчатым веществам II класса*, необходимо соблюдать специальные правила техники безопасности при производстве его и обращении с ним. Все рабочие помещения размещаются в соответствии со стандартными разрывами, установленными для производства веществ этого класса. Оборудование для проведения основной реакции и других «мокрых процессов» установлено в одном помещении; операции сушки и упаковки продукта осуществляются в отдельных одинаковых трехэтажных зданиях, расположенных на безопасном расстоянии от прочих помещений. Скоростную и туннельную сушку и упаковку продукта проводят в отдельных огнестойких отсеках с облегченными взрывными стенами. В каждом здании для сушки и упаковки NH_4ClO_4 имеется комплектная противопожарная установка, включающая стеллажи для рукавов на каждом этаже, содовокислотные и углекислотные огнетушители и автоматические дождевальные устройства. Более подробные сведения по вопросам техники безопасности в производстве перхлората аммония приведены в главе XI.

Пути усовершенствования производства. Возрастающий спрос на перхлорат аммония в ракетной технике вызвал интерес к разработке новых методов его промышленного производства. Один из таких методов заключается в применении в описанном выше процессе двуокиси углерода вместо сравнительно дорогой соляной кислоты[74]: $NH_3 + CO_2 + H_2O + NaClO_4 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4ClO_4$.

Преимущества этого процесса очевидны, однако экономическая оценка данного метода при реализации в большом масштабе не была опубликована.

Другой метод, имеющий промышленную перспективу, основан на прямой нейтрализации хлорной кислоты аммиаком, при этом предполагается, что хлорная кислота может быть получена по достаточно низкой цене, чтобы конкурировать с описанным выше методом, например, в электролитической ванне с диафрагмой[11] по реакции: $NaClO_3 + H_2O + 2$ фарадея $\longrightarrow NaOH + HClO_4$.

Едкий натр в данном случае может служить ценным побочным продуктом, на который можно отнести значительную часть затрат на этот процесс. Дальнейшие изыскания новых путей получения перхлората аммония будут включать исследования, по-видимому, в перспективной области ионообменных процессов.

Производство других перхлоратов

Многие перхлораты можно производить в промышленном масштабе путем двойного обменного разложения с солями требуемых металлов. Такие процессы в принципе весьма похожи на уже опи-

* По классификации, приведенной в U. S. Ordnance Safety, Bulletin № 159.

санные процессы синтеза перхлоратов калия и аммония. Например, перхлорат лития может быть получен аналогично путем смешения концентрированных растворов хлористого лития и перхлората натрия при повышенной температуре для выделения большей части NaCl; перхлорат лития в виде тригидрата выпадает при охлаждении.

В дополнение к этому можно использовать любой из общих методов, перечисленных на стр. 93. Так, перхлорат лития может быть легко получен электролизом хлората[75] при плотности тока 2000 *а/м*^{2} и температуре свыше 20 °С, а также взаимодействием хлорной кислоты с гидроокисью лития или карбонатом лития[76]. Еще один метод заключается в обработке хлорной кислоты хлористым литием[77] при нагревании (для отгонки HCl). Этот же метод можно применить для получения хлоридов почти всех других металлов. Был использован также аналогичный метод с применением нитратов требуемых металлов[6].

Большинство наиболее простых неорганических перхлоратов были приготовлены еще Серулля[78], который главным образом использовал для этой цели окиси или гидроокиси металлов (при получении перхлоратов щелочноземельных металлов, свинца, алюминия, меди, ртути и серебра). Для приготовления перхлоратов цинка, марганца и двухвалентного железа он воздействовал на перхлорат бария сульфатами соответствующих металлов.

В некоторых случаях перхлорат металла может быть получен прямым взаимодействием хлорной кислоты с металлом (магнием или цинком). Однако не следует проводить эту реакцию с висмутом. Фихтер и Дженни[79] нашли, что при нагреве такой смеси происходит сильный взрыв. В дальнейшем данную реакцию изучили Никольсон и Риди[80], которые установили, что только при нагревании висмута с концентрированной хлорной кислотой наблюдается взрыв.

Для получения различных перхлоратов в лаборатории или в промышленном масштабе (если это целесообразно экономически) можно применять перхлорат аммония. Например, карбонат магния может реагировать с NH_4ClO_4, причем аммиак и двуокись углерода удаляются при нагревании[81]. Для приготовления безводного перхлората магния продукт сушат в вакууме при 250 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Stadion, Ann chim. et phys., 8 (2), 406 (1818).
2. F. Ullmann, «Enzyklopadie der technischen Chemie», Bd 3, S. 299, Berlin, Urban and Schwarzenberg, 1929.
3. G Serullas, Ann. chim. et phys., **45** (2), 323 (1830).
4. O. Henry, Ann., **31**, 345 (1839).
5. G. Serullas, Ann. chim. et phys., **45** (2), 270 (1830).
6 H. Willard, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., **45**, 286, 297 (1923)

7. G. Smith, O. Goehler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 48 (1931).
8. O. Goehler, G. Smith, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 55 (1931).
9. E. Walker, пат. США 1271633, 9/VII 1918 г.
10. H. Goodwin, E. Walker, Trans. Electrochem. Soc., **40**, 157 (1921); Chem. Met. Eng., **25**, 1093 (1921).
11. K. Newnam, F. Mathers, Trans. Electrochem. Soc., **75**, 271 (1939).
12. D. Kreider, Am. J. Sci., **49** (3), 443 (1895)
13. F. Mathers, J. Am. Chem. Soc., **32**, 66 (1910).
14. J. Pernert (to Oldbury Electrochemical Co.), пат. США 2392861, 15/VII 1946 г.
15. F. Foerster, Z. Elektrochem., **4**, 386 (1898).
16. E. Winteler, Z. Elektrochem., **5**, 49, 217 (1898).
17. P. Lederlin, пат. США 693035, 11/II 1902 г.; пат. США 727813, 12/V 1903 г.; пат. США 732753, 7/VII 1903 г.
18. W. Oechsli, Z. Elektrochem., **9**, 807 (1903).
19. A. Allmand, «Principles of Applied Electrochemistry», New York, Longmans Green, 1912.
20. Oberschlesische Springstoff A.-G., герм. пат. 300021, 26/XI 1919 г.
21. J. Williams, Trans. Farad. Soc., **15**, 134 (1920).
22. N. Knibbs, H. Palfreeman, Trans. Farad. Soc., **16**, 402 (1920).
23. E. Blau, R. Weingang, Z. Elektrochem., **27**, 1 (1921).
24. U. Ehrhardt (to I. G. Farbenindustrie), пат. США 1880927, 4/X 1932 г.
25. L. Delavenna, Chim. ind., **39**, 441 (1938).
26. A. Rúis, G. Ocón, J. Anales fis. y quim. (Madrid), **40**, 1114 (1944).
27. А. Памфилов, О. Федорова, ЖРФХО, **60**, 765 (1928); **61**, 363 (1929).
28. Y. Kato, K. Sugino, K. Koizumi, S. Kitahara, Electrotech. J. (Japan), **5**, 45 (1941).
29. Н. Изгарышев, М. Хачатурян, ДАН, **56**, 929 (1947).
30. Н. Изгарышев, М. Хачатурян, ДАН, **59**, 1125 (1948).
31. Н. Изгарышев, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1950**, 15.
32. K. Sugino, K. Koizumi, S. Kitahara, япон. пат. 129657, 7/IV 1939 г..
33. F. Mathers, J. Aldred, Trans. Am. Electrochem. Soc., **42**, 285 (1922).
34. W. Sodeau, J. Chem. Soc., **81**, 1066 (1902).
35. J. Scobai, Z. physik. chem., **44**, 319 (1903).
36. W. Farmer, J. Firt, J. Chem. Soc., **125**, 82 (1924).
37. P. Frankland, J. Dingwall, J. Chem. Soc., **51**, 274 (1887).
38. J. Schumacher (to Western Electrochemical Co.), пат. США 2733982, 7/II 1956 г.
39. C. Bennet, E. Mack, Trans. Electrochem. Soc., **29**, 323 (1916).
40. U. Ehrhardt (I. G. Farbenindustrie), U. S. Dept. of Commerce, Office of Technical Services; PBL 73283; Frames 503—7 (FIAT Microfilm Reel AA, 217).
41. Schlachter (I. G. Farbenindustrie), U. S. Dept. of Commerce, Office of Technical Services; PB 73663, Frames 3401-3.
42. V. Lenher, H. Stone, H. Skinner, J. Am. Chem. Soc., **44**, 143 (1922).
43. C. Hampel (to Cardox Corp.), пат. США 2489571—2489575, 29/XI 1949 г.
44. L. Baas-Becking, A. Haldane, D. Izard, Nature, **182**, 645 (1958).
45. O. Carlson, Z. Elektrochem., **6**, 471 (1900).
46. E. Karr (to Pennsalt Chemicals Corp.), пат. США 2868711, 13/VI 1959 г.
47. J. Schumacher, Chem. Met. Eng., **51**, 108 (1944).

48. J. Schumacher, Trans. Electrochem. Soc., **92**, 45 (1947).
49. J. Schumacher, Perchlorates in «Encyclopedi of Chemical Technology», Kirk-Othmer, vol. 3, p. 716, New York, Interscience Publishers, Inc., 1949.
50. J. Schumacher (to Western Electrochemical Co.), пат. США 2475157, 5/VII 1949 г.
51. C. Hampel, R. Leppla, Trans. Electrochem. Soc., 92, 55 (1947).
52. R. Macmullin, «Electrochemical Operations at I. G. Farbenindustrii A. G., Bitterfeld», U. S. Dept. of Commerce, Office of Technical Services PB 47908 (FIAT Tinal Report No. 732), 20/II 1946 г.
53. N. Topp, «The Manufacture of Chlorates and Perchlorates at Bitterfeld», PB 77712 (BIOS Final Report No. 1200, Item No. 22), March, 1946.
54. G. Baum, пат. США 1477099, 11/XII 1923 г.
55. G. Angel, Z. Elektrochem., **40**, 641 (1934).
56. V. Sihvonen, Suomen Kemistilehti, **10**B, 27 (1937).
57. E. Schoch, R. Pritchett, пат. США 1279593, 24/IX 1918 г.
58. H. Howard, Trans. Am. Electrochem. Soc., **43**, 51 (1923).
59. G. Angel, H. Mellquist, Z. Elektrochem., **40**, 702 (1934).
60. Y. Kato, K. Koizumi, J. Electrochem. Assoc. Japan, **2**, 309 (1934).
61. S. Kitahara, T. Ohsuga, J. Electrochem. Assoc. Japan, **10**, 409 (1942).
62. J. Grigger, H. Miller, F. Loomis, J. Electrochem. Soc., **105** 100 (1958).
63. J. Schumacher, D. Stern, P. Graham, J. Electrochem. Soc. **105**, 151 (1958).
64. J. Robertson, R. Hoffman, «Manufacture of Ammonium Perchlorate Using Lead Lioxide Anodes», Paper presented at Meeting of Electrochemical Society, New York City, 28/IV 1958 г.
65. D. Stern, J. Schumacher (to American Potash and Chemical Corp.), пат. США 2840519, 24/VI 1958 г.
66. W. Phillipp, L. Morgan, Tech. Report No. 5; Project No. WR 051-312, Contract No. Nonr 375(04), Office of Naval Research, Chemistry Branch, University of Texas, Sept., 1955.
67. D. Aanensen, англ. пат. 121727, 30/X 1919 г.
68. U. Alvisi, герм. пат. 103993, 10/VI 1898 г.
69. O. Carlson, пат. США 985724, 20/II 1911 г.
70. R. Long, пат. США 1453984, I/V 1923 г.
71. Chem. Eng., **62** (12), 334 (1955).
72. J. Schumacher (to Western Electrochemical Co), пат. США 2739873, 27/III 1956 г.
73. J. Schumacher, D. Stern, Chem En. Prog., **53** (9), 428 (1957).
74. F. Given (to Atlas Powder Co.), пат. США 1274377 23/VII 1918 г.
75. К Мочалов. Изв. Казанск. химико-техн. инст. им. А. М. Бутлерова, **1**, 24 (1934).
76. U. Berglund, L. Sillen, Acta Chem. Scand., **2**, 116 (1948).
77. T. Richards, H. Willard, J. Am. Chem. Soc., **32**, 4 (1910).
78. G. Serullas, Ann. chim. et phys., **46** (2), 297 (1831).
79. F. Fichter, E. Jenny, Helv. chim. Acta, **6**, 225 (1923).
80. D. Nicholson, J. Reedy, J. Am. Chem. Soc., **57**. 817 (1935).
81 G Smith, U. Frederick, пат США 1738930, 10/XII 1929 г.

Глава VI

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТОВ

Аналитическую химию перхлоратов можно разделить на две части; химический анализ собственно перхлоратов и применение перхлоратов для анализа. В данной главе будут рассмотрены наиболее интересные случаи, относящиеся к этим областям.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРХЛОРАТОВ

Анализ перхлоратов основан обычно на превращении перхлорат-иона ClO_4^- в хлорид-ион Cl^-, который затем определяют объемным или весовым методом. Анализы ведут также восстановлением перхлоратов солями трехвалентного титана или осаждением их в виде труднорастворимых солей (например, перхлоратов калия и тетрафениларсония или комплексов четвертичных солей аммония). В особых случаях при анализе чистой хлорной кислоты применяют метод титрования.

При всех методах определения перхлоратов анализу мешает ряд соединений. Как правило, в отсутствие примесей в большинстве случаев получают удовлетворительные результаты. В присутствии примесей, однако, следует вносить соответствующие поправки или необходимо тщательное разделение, благодаря чему результаты опыта зависят от неточностей, присущих всем стадиям анализа.

Качественный анализ

Качественное определение перхлоратов может быть осуществлено осаждением в виде труднорастворимых солей или разложением с последующим анализом продуктов распада. Выбор метода зависит от количества перхлоратов, присутствующих примесей и его удобства.

Краситель метиленовый голубой, не содержащий примеси солей цинка, дает с перхлоратом фиолетовый кристаллический осадок[1, 2]. Персульфаты и некоторые тяжелые металлы мешают определению, но оно возможно в присутствии хлоратов. Этот метод крайне чувствителен.

Соли калия, рубидия и цезия осаждают перхлорат из холодного насыщенного водного раствора. Спиртово-водные растворы или безводный этанол значительно уменьшают растворимость перхлората калия, и поэтому их следует предпочесть растворам в холодной воде[3]. Соли аммония мешают определению, метанолом заменить этанол нельзя[4].

При сплавлении с карбонатом натрия перхлораты превращаются в хлориды[1], которые могут быть затем осаждены азотнокислым серебром. Хлораты и хлориды мешают определению, но часто их легко удалить.

Перхлораты щелочных металлов вступают в реакцию с расплавленным хлористым кадмием, при этом выделяется газообразный хлор, дающий синее окрашивание с тиокетоном Михлера или красное окрашивание со смесью флуоресцеин-бромид. Файгль и Гольдштейн[5] сообщили, что таким путем можно обнаружить присутствие перхлората при его концентрации в пробе 1 —5 *мкг*. Хлораты и нитраты мешают определению, но они могут быть удалены выпариванием с концентрированной соляной кислотой. Подобный же метод, основанный на сплавлении перхлоратов с хлористым цинком, был описан Гучем и Крейдером[6]; в этом случае открываемый минимум перхлората составляет 50 *мкг*.

Кристаллы перхлората рубидия, образованные на предметном стекле добавлением хлористого рубидия, окрашивают раствором перманганата калия[7]. При микроскопическом исследовании высушенных кристаллов можно открыть 0,1% перхлората калия.

Кристаллы сульфата стрихнина медленно реагируют с перхлоратом и покрываются иглоподобными кристаллами[1]. Эта реакция специфична для разбавленных растворов перхлоратов.

Хлорид тетрафениларсония, вступая в реакцию с перхлоратом, образует нерастворимый комплекс[8]. Перренаты, перманганаты, иодаты, хлористая ртуть (I), хлористое олово (IV) и хлористый цинк также образуют нерастворимые комплексы и будут мешать открытию перхлората.

Комплекс медь-пиридин, или *реактив Цвикке́ра* (смесь 4 *мл* 10%-ного раствора $CuSO_4$, 1 *мл* пиридина и 5 *мл* воды), взаимодействует с перхлоратом, давая характерные кристаллы[9]. Персульфат-, тиосульфат-, хромат-, перманганат-ионы и некоторые другие анионы мешают определению.

Количественный анализ

Количественный анализ перхлоратов может быть выполнен: а) разложением их до хлоридов с последующим определением хлорид-иона или израсходованного восстановителя; б) осажде-

нием в виде мало растворимой соли, в) осаждением в виде мало растворимого органического комплекса и титрованием выделившейся хлорной кислоты.

Как было указано выше, эти методы не специфичны для перхлоратов, и поэтому выбор метода для данного анализа определяется характером присутствующих примесей и количеством хлората в анализируемой пробе.

Методы разложения. Если перхлорат является главным компонентом смеси, его обычно определяют методом разложения обязательно при нагревании. Для анализа был предложен ряд восстановителей. Хлораты, гипохлориты и хлориды мешают анализу, но их можно удалить или определить и учесть при расчете.

При сплавлении с карбонатом натрия в платиновом тигле перхлорат разлагается до хлорида. Данный метод очень удобен и часто применяется для быстрого определения перхлората. Платина тигля служит катализатором реакции; образовавшийся хлорид определяют по Фольгарду. Эту реакцию обычно используют при анализе перхлората аммония (подробнее см. в разделе «Анализ товарных перхлоратов», стр. 128). Видоизменения метода были изучены Добросердовым и Эрдманом[10], которые подробно описали приемы, дающие возможность избежать потерь хлорида во время сплавления. Бибер и Барская[11] проводили сплавление в атмосфере двуокиси углерода, добавляя окись хрома, они определяли образовавшийся бихромат тиосульфитом натрия или хлорид—по Фольгарду. Для восстановления перхлората до хлорида Джоан и Риди[12] применяли карбонат калия и нитрат двухвалентного марганца. Они сообщили, что $Mn(NO_3)_2$ переходил в двуокись марганца, которая служила катализатором разложения.

Согласно данным Скотта[13], при прокаливании с хлористым аммонием в платиновом тигле происходит разложение перхлоратов натрия и калия до хлоридов. Платина тигля катализирует реакцию. Хлорид определяют методом Фольгарда или весовым путем в виде хлористого серебра. Подробное описание этого метода для анализа перхлората калия приведено на стр. 133.

Крумп и Джонсон[14] для перевода перхлората в хлорид рекомендовали быстрый метод, заключающийся в сплавлении перхлората с перекисью натрия в бомбе Парра. Было также предложено для разложения перхлоратов сплавлять их с перекисью натрия в стальном или никелевом тигле[15]. Сообщали, что платиновый катализатор не нужен, и метод пригоден для анализа перхлората лития и других перхлоратов щелочных металлов.

Уиллард и Томпсон[16] для восстановления перхлората до газообразного хлора нагревали его с серной кислотой и крахмалом. Хлор затем поглощали щелочным арсенитом и осаждали в виде

хлористого серебра. Результаты получаются точные, но концентрацию серной кислоты необходимо строго контролировать.

Дюран[17] для восстановления перхлоратов в биологических объектах нагревал их с серной кислотой и серой. Выделяющиеся пары задерживались раствором сульфита натрия, и хлор определяли в виде хлористого серебра.

Свифт[18] рекомендовал нагревание с дымящей серной кислотой и сульфатом двухвалентного железа. Газообразный хлор, полученный в результате восстановления, отгоняли и поглощали щелочным раствором сульфита. Образовавшийся хлорид определяли азотнокислым серебром.

Зенфтен[19], Биркенбах и Губо[20] при 200 °С применяли для восстановления перхлората серную кислоту и бихромат калия, азотнокислый калий или пероксидисульфат калия. Выделившиеся газы поглощали насыщенным водным раствором двуокиси серы, сульфита натрия или арсенита натрия. Полученный хлорид титровали азотнокислым серебром. Уиллард и Томпсон[16] сообщили о серьезных недостатках метода при употреблении бихромата натрия: кипение с толчками и потери хлорной кислоты.

Шаррер[21] применял для восстановления перхлората порошок меди. Пробу нагревали в закрытом тигле в течение одного часа. Хлорид определяли азотнокислым серебром.

Гро и Ньюмейстер[22] использовали для восстановления перхлората в нитратной руде оксалат натрия. Процесс вели при нагревании. Образовавшийся хлор определяли методом Фольгарда.

По Ленеру и Тостеруду[23] перхлорат восстанавливается двуокисью марганца при нагревании до 600—700 °С в фарфоровом тигле. Хлорид определяли по Фольгарду. Проведение контрольного определения было обязательно.

Соли трехвалентного титана восстанавливают перхлорат до хлорида при нагревании в кислом растворе и атмосфере инертного газа. Метод не получил широкого распространения из-за трудностей, связанных с необходимостью создания инертной атмосферы и нестабильностью реактива. Вильямович[24] восстанавливал перхлорат смесью концентрированных серной и соляной кислот в присутствии избытка (400%) сернокислого титана (III), нагревая массу в течение двух часов с обратным холодильником. Процесс вели в атмосфере двуокиси углерода, избыточный ион Ti^{3+} оттитровывали перманганатом калия. Пиблс[25] восстанавливал небольшие количества перхлората сульфатом титана (III) в серной кислоте; при этом был применен перегонный аппарат, и во избежание потерь, отогнанный хлористый водород улавливали гидроокисью натрия. Мелдрум с сотр.[26] полностью восстановили перхлорат калия, нагревая 5 *мин* с обратным холодильником после добавления 100%-ного избытка хлористого титана

(III); содержание серной кислоты должно быть не менее 33%. Хускенс и Гати[27] восстановили перхлорат калия в атмосфере инертного газа титрованным раствором хлористого титана (III) в 6 н. соляной кислоте; избыток хлористого титана оттитровывали раствором сернокислого железа (II). Шнелл[28] восстановил перхлорат трехвалентным титаном в серной кислоте при нагревании с обратным холодильником; для восстановления четырехвалентного титана по мере его образования добавляли алюминий; образовавшийся хлорид оттитровывали азотнокислым серебром. Иглс[29] восстановил перхлорат калия титрованным раствором хлористого титана (III) при трехминутном кипячении в атмосфере двуокиси углерода; обратное титрование избыточного иона Ti^{3+} производилось двойной солью сернокислых церия и аммония $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Электролитическое восстановление перхлората в серной кислоте до хлорида описано Геллером[30]; электролиз длился довольно долго, добавка солей титана не требовалась.

Мелдрум с сотр.[26] рекомендовали для восстановления перхлората в взрывчатых веществах сжигание в калориметрической бомбе; образовавшийся при этом хлор определяли методом Фольгарда. По их данным, метод более точен, и на определение затрачивается меньше времени, чем при работе с титаном.

Осаждение нерастворимых солей. Перхлораты не образуют нерастворимых солей с тяжелыми или щелочноземельными металлами. Трудно растворимы только перхлораты калия, рубидия и цезия, которые и используются для количественного определения. Этот метод удобен для анализа перхлоратов, но связан с необходимостью удаления мешающих примесей или уменьшения их растворимости.

Арндт и Нахтвей[31] анализировали перхлорат в ряде органических соединений, реагентом служил спиртовый раствор уксуснокислого калия; перхлорат определяли взвешиванием осажденного $KClO_4$.

Чани и Ман[32] изучили применение уксуснокислого калия в абсолютном спирте для осаждения неорганических перхлоратов. Раствор нагревали почти до кипения, оставляли на 2—3 *ч*, затем фильтровали, промывали осадок, сушили и взвешивали. Таким образом были определены перхлораты алюминия, бария, кадмия, меди, кобальта, никеля, свинца и цинка.

Смитс[33] также растворял перхлораты в абсолютном спирте, добавлял холодный насыщенный раствор уксуснокислого калия, отфильтровывал выделившийся $KClO_4$, промывал его абсолютным спиртом и взвешивал. По его данным, этот метод пригоден для определения перхлоратов лития, натрия, никеля, кобальта, цинка, свинца, алюминия, хрома и железа. Для определения пер-

хлоратов серебра, магния, марганца, кальция, бария, стронция и аммония рекомендуют предварительную обработку раствора карбонатом натрия. Биркумшоу и Ньюмен[34] сообщили, что для перхлората аммония метод Смитса[33] давал заниженные результаты; это объяснялось неполным извлечением $NaClO_4$ при обработке карбонатом натрия.

Осаждение органических комплексов. Перхлораты образуют нерастворимые комплексы с четвертичными солями аммония и органоарсониевыми соединениями, что используется для количественного определения как больших количеств перхлоратов, так и их следов; многие примеси мешают определению.

Марвел и Виньо[35], изучая осаждение нитроном, нашли, что растворимость перхлората нитрона в воде составляет 0,0082 *г*/100 *мл* воды; многие примеси мешают определению, и реактивы не особенно стабильны. Леймбах[36] действовал на чилийскую селитру концентрированной соляной кислотой, чтобы удалить примеси нитратов и хлоратов при осаждении перхлората нитрона. Лебих[37] применял более концентрированный реактив для удаления хлоруксусной кислоты, содержащейся в перхлорате нитрона. Вюртгейм[38] нагревал чилийскую селитру со сплавом Деварда для восстановления нитратов и хлоратов. Перхлорат при этом не вступал в реакцию, и его определяли, осаждая в виде перхлората нитрона; результаты совпадали с данными, полученными по методу сжигания, и определение проводилось значительно проще. Уиллард и Кесснер[39] действовали на перхлорат свинца сульфатом для удаления свинца и осаждения перхлората в виде соли нитрона. При применении двойного количества нитрона против теоретического были получены очень хорошие результаты, но данные по свинцу точнее, чем данные по перхлорату. Рорбек и Кэди[40] обрабатывали перхлорат фтора раствором гидроокиси натрия и осадили перхлорат в виде нитрон-перхлората по методу Лебиха[37].

Берс и Фельдмейер[41] описали метод осаждения перхлоратов красителем метиленовым голубым. Согласно этой методике перхлорат метиленового голубого можно отмыть от примеси нитратов и определить весовым или колориметрическим путем. Крюгер и Чирх[42] предложили метод, основанный на получении перхлората метиленового голубого, по которому перхлорат можно было определить в водном растворе в количестве 0,01—0,003 *мг*. Боллигер[43] растворял перхлорат калия в воде и добавлял к раствору некоторое количество хлорида метиленового голубого; осадок отфильтровывали и избыток хлорида оттитровывали пикриновой кислотой; этим методом можно было определить 1 *мг* перхлората. Джунк и Кюппер[44] описали колориметрический метод с применением сульфата цинка, мешающего осаждению и повышающего

чувствительность окраски; в данном случае перхлорат калия при содержании его 0—1% удавалось определить с точностью до 0,01%; продолжительность анализа 1 *ч*. Подобным же образом Федорова[45] применила реактив Гана[46] для колориметрического определения перхлората; в присутствии 0,9% хлората можно было определить 0,0012% перхлората.

Уиллард и Смит изучили осаждение перхлоратов хлоридом тетрафениларсония. Полученный осадок взвешивают или иодометрически оттитровывают избыток тетрафениларсонийхлорида. Анализу мешают соли рениевой кислоты, перманганаты, иодаты, хлористая ртуть (I), хлористое олово (II) и хлористый цинк. Тетрафениларсонийхлорид в качестве реагента осаждения превосходит нитрон.

Боденгеймер и Вейлер[47] изучали осаждение перхлоратов комплексом медь-пиридин. Раствор азотнокислой меди и пиридина насыщали хлористым натрием, добавляли к перхлорату и оставляли на несколько часов; осадок отфильтровывали, избыток реактива определяли по колориметру, а перхлорат—по стандартным растворам.

Титрование хлорной кислоты. Хлорная кислота представляет собой сильную кислоту, и ее легко титровать обычным основанием. Присутствие других минеральных кислот, конечно, мешает определению, и нужно вносить соответствующие поправки. При электролизе перхлоратов тяжелых металлов последние осаждаются и выделяется хлорная кислота, которая может быть оттитрована основанием.

Титрование чистой $HClO_4$ описано Вихером с сотр.[48]; хлорную кислоту разбавляли водой и титровали раствором NaOH.

Об электролизе перхлоратов тяжелых металлов сообщил Гольдблюм[49]. Электролизу подвергали перхлораты кобальта и никеля. Металлы осаждались, а хлорную кислоту оттитровывали основанием. Уиллард и Кесснер[39] подвергали электролизу перхлорат свинца, определяли свинец и оттитровывали хлорную кислоту основанием. Наконец, Линдстренд[50] осаждал электролитически железо из перхлората железа и также определял хлорную кислоту титрованием.

Анализ хлорной кислоты и товарных перхлоратов

Хлорная кислота. Обычно хлорную кислоту определяют титрованием. Наиболее часто встречающиеся примеси—двуокись кремния, хлориды, азотсодержащие соединения. сульфаты, тяжелые металлы и железо—определяют согласно методам, принятым для этих веществ в присутствии аниона перхлората.

Ход анализа[51]. Взвешивают навеску $HClO_4$ (2 *мл*) разбавляют до 60 *мл* и титруют 1 н. раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина; 1 *мл* 1 н. раствора NaOH соответствует 0,1005 *г* $HClO_4$.

Перхлорат аммония. Анализ перхлората аммония ведут восстановлением его до хлорида при сплавлении в платиновом тигле с карбонатом натрия[15]. Образовавшийся при этом хлорид определяют титрованием раствором азотнокислого серебра: хлориды, хлораты, броматы и перхлораты щелочных металлов мешают анализу, и в случае их присутствия должны быть внесены поправки.

Типичный анализ технического продукта характеризуется следующими данными (реакция по метиловому оранжевому—нейтральная)[15]:

Состав	Содержание, %
Перхлорат аммония (NH_4ClO_4)	99,9*
Хлорид (Cl^-)	0,02
Хлорат (ClO_3^-)	0,004
Бромат (BrO_3^-)	0,002
Сульфат (SO_4^{2-})	Следы
Зола (сульфатированная)	0,05
Влага	0,004
Нерастворимые в воде примеси	0,003
Нещелочные металлы	0,002

* Минимальное содержание

Ниже приведена подробная методика анализа перхлората аммония[52].

Приготовление пробы

Растворяют 50 *г* пробы примерно в 300 *мл* горячей дистиллированной воды; охлаждают полученный раствор (раствор А) до комнатной температуры, переносят в мерную колбу емкостью 500 *мл* и доводят объем раствора до метки; 1 *мл* раствора А соответствует 0,1 *г* пробы.

Приготовление реактива Фишера и установка его титра

Аппаратура. Акваметр Бекмана.

Реактивы. Пиридин (х. ч.), содержание влаги менее 0,1%.

Иод (х. ч.), дважды возогнанный.

Метанол (х. ч.), безводный

Сернистый ангидрид, жидкий.

Стандартный раствор воды в метаноле. 3 *мг* H_2O/*мл*.

Тартрат натрия, дигидрат

Растворяют 169,4 *г* иода в 538 *мл* пиридина и добавляют 1334 *мл* метанола; охлаждают раствор в ледяной бане до 5 °С и приливают порциями (по 15—20 *мл*) 90 *мл* сернистого ангидрида. Оставляют реактив по крайней мере на неделю для стабилизации, впоследствии достаточно проверять его титр один раз в день. Водяной эквивалент стандартного реактива составляет около 3 *мг/мл*.

Для установки титра реактива Фишера в пересчете на эквивалентный объем водно-метанолового раствора в титровальный стакан акваметра наливают примерно 60 *мл* безводного метанола, добавляют небольшой избыток реактива Фишера и проводят обратное титрование раствором воды в метаноле. Дважды

приливают по 5—8 *мл* реактива Фишера и снова титруют водно-метаноловым раствором. Затем подсчитывают три раза величину *r*—соотношение между числом миллилитров раствора воды в метаноле и реактива Фишера. Отклонение, вычисленное на основании трех определений, не должно превышать 0,04.

Для определения содержания воды в водно-метаноловом растворе нейтрализуют воду в 60 *мл* безводного метанола, затем добавляют к раствору точно взвешенную навеску 0,15—0,2 *г* дигидрата тартрата натрия, приливая его по каплям из стаканчика емкостью 1 *мл*, в котором содержится раствор этого реагента. Прибавляют еще небольшой избыток реактива Фишера и проводят титрование водно-метаноловым раствором. Разница между двумя определениями при титровании должна быть не более 0.065 *мг* H_2O / *мл* реактива Расчет содержания воды *E* (в *мг* H_2O на 1 *мл* раствора воды в метаноле) ведут по формуле:

$$E = \frac{0{,}1566W}{rR - S}\ 1000$$

где *W* —навеска дигидрата тартрата натрия, *г*,

r —соотношение между водно-метаноловым раствором и реактивом Фишера;

R —объем израсходованного реактива Фишера, *мл*;

S—объем раствора воды в метаноле, израсходованного на обратное титрование, *мл*.

Титр водно-метанолового раствора следует проверять каждую неделю.

Определение воды

Нейтрализуют воду в 60 *мл* безводного метанола и вносят в раствор из закрытого взвешенного стакана пробу, содержащую 20—50 *г* перхлората. Определяют навеску по разнице между весом стакана с пробой и без нее. Полученный раствор выливают в явный избыток реактива Фишера и проводят титрование водно-метаноловым раствором. Содержание воды вычисляют по формуле:

$$\%\,H_2O = \frac{(rR - S)\,E}{1000W}\,100 = \frac{(rR - S)\,E}{10W}$$

где *W*—навеска пробы, *г*.

Определение нерастворимых в воде примесей

Растворяют навеску пробы 25 *г* примерно в 250 *мл* дистиллированной воды, затем фильтруют раствор через взвешенный тигель Селаса средней пористости. Промывают остаток дистиллированной водой, сушат в течение 1,5 *ч* при 105 °С и взвешивают. Расчет ведут по формуле:

$$\%\ \text{нерастворимых в воде примесей} = \frac{\text{вес остатка}}{\text{навеска пробы}} \cdot 100$$

Определение pH водного раствора

К 20 *г* пробы прибавляют 50 *мл* свежепрокипяченной дистиллированной воды; тщательно перемешивают раствор и охлаждают до комнатной температуры. Измеряют pH с точностью до 0,01 с помощью какого-либо стандартного потенциометрического прибора

Определение хлорида

Реактивы. Азотная кислота, концентрированная.

Азотнокислое серебро, 0,1 н. раствор.

Хлорид. Стандартный раствор, содержащий 0,022 *г/л* NaCl или 0,028 *г/л* KCl (эквивалентен 0,02 *г/л* NH_4Cl).

Вносят пипеткой 10 *мл* раствора А в мерную колбу емкостью 100 *мл*, разбавляют раствор дистиллированной водой, доводят до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 *мл* этого разбавленного раствора в пробирку Несслера и доливают дистиллированной водой до объема 30 *мл*, затем наливают по 30 *мл* дистиллированной воды еще в 3 пробирки Несслера. В каждую из четырех пробирок прибавляют по 1 *мл* концентрированной азотной кислоты и по 1 *мл* 0,1 н. раствора $AgNO_3$. В одну из контрольных пробирок добавляют достаточное количество стандартного раствора хлорида, чтобы помутнение в ней соответствовало помутнению в пробирке с исследуемой пробой; далее в одну из остальных пробирок приливают на 1 *мл* раствора хлорида больше, а в другую — на 1 *мл* этого раствора меньше, чем в первую пробирку. Через 15 *мин* визуально сравнивают раствор, содержащий пробу, с содержимым контрольных пробирок. Выбирают ту из них, которая лучше всего соответствует пробе. Если для приближения к пробе нужно более 4 *мл* стандартного раствора хлорида, берут 5 *мл* разбавленного раствора А и повторяют определение. Содержание хлорида (в пересчете на NH_4Cl) вычисляют по формуле:

$$\% \text{ хлорида} = \frac{0{,}00002V}{0{,}01S}\,100 = \frac{0{,}2V}{S}$$

где V — объем стандартного раствора хлорида, необходимый для достижения или превышения степени помутнения раствора пробы, *мл*;
S — объем израсходованного разбавленного раствора пробы, *мл*.

Определение сульфатированной золы

Реактивы. Серная кислота, примерно 50%-ный раствор.

Растирают не менее 5 *г* высушенной пробы до тонкого порошка. Вносят около 0,2 *г* пробы в предварительно прокаленный и взвешенный кварцевый тигель, накрывают его и осторожно нагревают горелкой Бунзена до разложения этой части пробы. Продолжают прокаливание небольших порций, пока не разложится вся проба и не будут удалены летучие соли. Дают тиглю охладиться и добавляют несколько капель 50%-ной H_2SO_4; нагревают тигель снова и заканчивают полное удаление паров H_2SO_4 при темно-красном калении. Охлаждают тигель в эксикаторе и взвешивают (остаток взвешен в виде Na_2SO_4). Содержание сульфатированной золы (в пересчете на $NaClO_4$) находят по формуле:

$$\% \text{ сульфатированной золы} = \frac{\text{вес остатка} \cdot 122{,}5}{\text{вес пробы} \cdot 71}\,100 \quad \frac{\text{вес остатка}}{\text{вес пробы}}\,172$$

Определение бромата

Реактивы. Иодистый калий (х. ч.).

Соляная кислота, разбавленная (1 : 9).

Крахмал, 0,2%-ный раствор индикатора.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, стандартный 0,02 н. раствор.

Переносят 100 *мл* раствора А в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл* и приливают 100 *мл* свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Добавляют 0,5 *г* иодистого калия, 5 *мл* соляной кислоты и 5 *мл* индикаторного раствора крахмала, смесь хорошо перемешивают, оставляют в темноте на 1 *ч*, а затем титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски. Проводят контрольный опыт с реактивами. Содержание бромата (в пересчете на NH_4BrO_3) вычисляют по формуле:

$$\% \text{ бромата} = \frac{0{,}0243\,(V - v)}{0{,}1S}\,100 = \frac{24{,}3N\,(V - v)}{S}$$

Здесь N—нормальность раствора тиосульфата натрия;
V—объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование раствора исследуемой пробы, *мл*;
v—объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование раствора контрольной пробы, *мл*;
S—объем взятого раствора А, *мл*

Определение хлората

Реактивы. Соляная кислота, разбавленная (1 : 1).
Стандартный раствор хлората, 0,06 *г/л* $KClO_3$.
Раствор *о*-толидина, 1 *г* на 1 *л* 10%-ной соляной кислоты

Переносят 2 пробы (обычно по 10 и 20 *мл*) раствора А в колбу Эрленмейера емкостью 125 *мл* и в 4 аналогичные колбы помещают стандартный раствор хлората в количестве соответственно 1, 3 и 4 *мл*. Разбавляют содержимое каждой колбы дистиллированной водой до объема ~40 *мл* и добавляют по 40 *мл* соляной кислоты. Нагревают растворы до 40 °С и оставляют колбы на 30 *мин* Приливают в каждую колбу по 1 *мл* реактива *о*-толидина и дают выдержку 5 *мин* Сравнивают окраску раствора пробы и стандартных растворов в пробирках Несслера. Если окраска раствора, содержащего пробу, не будет соответствовать окраске одного из стандартных растворов, повторяют определение с большим или меньшим количеством исследуемого раствора и с новой серией титрованных растворов. Содержание хлора (в пересчете на NH_4ClO_3) определяют по формуле:

$$\% \text{ хлората} = \frac{0,00005V}{0,1S} 100 - 0,69B = \frac{0,05V}{S} - 0,69B$$

где V –объем стандартного раствора хлората, израсходованного для получения окраски, равной окраске пробы или более интенсивной, *мл*;
S—объем взятого раствора А, *мл*.
B –содержание бромата (в пересчете на NH_4BrO_3), %.

Определение перхлората

Реактивы. Карбонат натрия (х. ч.), безводный.
Азотная кислота, концентрированная.
Бикарбонат натрия (х. ч.).
Хромат калия, 5%-ный раствор.
Азотнокислое серебро, 0,1 н. стандартный раствор.

Отвешивают точно около 0,5 *г* тонко измельченной пробы в платиновый тигель и тщательно смешивают с 4 *г* карбоната натрия. Помещают на смесь сверху 1 *г* Na_2CO_3, закрывают тигель и осторожно нагревают горелкой Бунзена до тех пор, пока содержимое не расплавится полностью; в течение 10 *мин* поддерживают температуру на несколько более высоком уровне, чем температура плавления. Дают тиглю охладиться и переносят расплав количественно в колбу Эрленмейера с широким горлышком емкостью 250 *мл*, употребляя минимальное количество дистиллированной воды. Раствор слегка подкисляют, медленно (по каплям) добавляя из капельницы концентрированную азотную кислоту. Индикатором служит лакмусовая бумажка. Когда раствор имеет явно кислую реакцию, вносят небольшими порциями твердый бикарбонат натрия до придания раствору явно щелочной реакции. К этому моменту объем раствора не должен превышать примерно 75 *мл*. Добавляют 0,5 *мл* индикаторного раствора хлората калия и титруют 0.1 н. раствором азотнокислого серебра. Подготавливают и оттитровывают контрольную пробу с таким же со-

держанием Na_2CO_3, HNO_3 и $NaHCO_3$ и с тем же объемом, что и исследуемая проба. Содержание перхлората (в пересчете на NH_4ClO_4) вычисляют по формуле:

$$\% \text{ перхлората} = \frac{0{,}1175N\,(A - B)}{W}\,100 - (2{,}2C + 1{,}16D + 0{,}96E)$$

где N—нормальность раствора азотнокислого серебра;
W—навеска пробы, *г*;
A—объем раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование исследуемой пробы, *мл*;
B—объем раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
C—содержание NH_4Cl в пробе, %;
D—содержание NH_4ClO_3 в пробе, %;
E—содержание NH_4ClO_4 в пробе, %.

Перхлорат калия. Анализ перхлората калия ведут, восстанавливая его до хлорида при нагревании с хлористым аммонием в платиновом тигле[15]. Выделившийся хлорид определяют титрованием раствором азотнокислого серебра. Хлориды и хлораты мешают анализу и в случае их присутствия необходимо вносить поправки. Типичный анализ технического продукта характеризуется следующими данными (цвет вещества—белый)[15]:

Состав	Содержание, %	Состав	Содержание, %
Перхлорат калия ($KClO_4$)	99,8	Натрий $(Na)^+$	0,066
Хлорид (Cl^-)	0,085	Кальций и магний (Ca^{2+} и Mg^{2+})	Отсутствуют
Хлорат (ClO_3^-)	Следы	Влага	0,016
Бромат (BrO_3^-)	0,002	Нерастворимые в воде примеси	0,003
Гипохлорит (ClO^-) . . .	Отсутствует		

Ниже приведена подробная методика* анализа перхлората калия[53]:

Определение хлорида

Реактивы. Азотная кислота, концентрированная.

Азотнокислое серебро, 0,1 н. раствор.

Хлорид, стандартный раствор (0,016 *г/л* NaCl или 0,028 *г/л* KCl). Отбирают пипеткой 10 *мл* раствора А в мерную колбу емкостью 100 *мл*, разбавляют раствор дистиллированной водой, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Вносят пипеткой 10 *мл* этого разбавленного раствора в пробирку Несслера и доливают дистиллированной водой до объема 30 *мл*; затем наливают по 30 *мл* дистиллированной воды в каждую из трех других пробирок Несслера. Добавляют во все пробирки по 1 *мл* концентрированной азотной кислоты и 1 *мл* 0,1 н. раствора $AgNO_3$. В одну из контрольных пробирок приливают такое количество стандартного раствора хлорида, чтобы помутне-

* При подготовке перевода книги к печати описание операций приготовления пробы, приготовления реактива Фишера и установки его титра, определения воды, нерастворимых в ней примесей и pH водного раствора было опущено ввиду полной аналогии с описанием соответствующих операций при анализе перхлората аммония.—*Прим. ред.*

ние в ней соответствовало помутнению в пробирке с исследуемой пробой; далее в одну из оставшихся пробирок прибавляют на 0,2 *мл* раствора хлорида больше, а в другую—на 0,2 *мл* меньше, чем в первую пробирку. Через 15 *мин* визуально сравнивают раствор пробы со стандартными растворами; из них подбирают наиболее подходящий к пробе. Если для приближения к пробе нужно более 2,5 *мл* стандартного раствора хлорида, берут 5 *мл* разбавленного раствора пробы и повторяют определение. Содержание хлорида (в пересчете на KCl) находят по формуле:

$$\% \text{ хлорида} = \frac{0{,}28V}{S}$$

где V—объем стандартного раствора хлорида, израсходованного для достижения или превышения степени помутнения раствора пробы, *мл*;
S—объем израсходованного разбавленного раствора пробы, *мл*.

Определение бромата

Реактивы. Иодистый калий (х. ч.).
Соляная кислота, разбавленная (1 : 9).
Крахмал, 0,2%-ный раствор индикатора.
Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, стандартный 0,02 н. раствор

Переносят 100 *мл* раствора А в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл* и приливают 100 *мл* свежепрокипяченой и охлажденной дистиллированной воды. Добавляют 0,5 *г* иодистого калия, 5 *мл* соляной кислоты и 5 *мл* индикаторного раствора крахмала; смесь хорошо перемешивают, оставляют в темноте на 1 *ч*, а затем титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски. Проводят контрольное определение с реактивами. Содержание бромата (в пересчете на $KBrO_3$) вычисляют по формуле:

$$\% \text{ бромата} = \frac{27{,}83N\,(V - v)}{S}$$

где N—нормальность раствора тиосульфата натрия;
V—объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование раствора исследуемой пробы, *мл*;
v—объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование раствора контрольной пробы, *мл*;
S -объем взятого раствора А, *мл*

Определение хлората

Реактивы. Соляная кислота, разбавленная (1 : 1).
Стандартный раствор хлората, 0,06 *г/л* $KClO_3$.
Раствор *о*-толидина, 1 *г* на 1 *л* 10%-ной соляной кислоты.

Переносят порцию раствора А (обычно 5 *мл*) в колбу Эрленмейера емкостью 125 *мл* и в 4 подобные колбы помещают стандартный раствор хлората в количестве соответственно 3, 4, 5 и 6 *мл*. Разбавляют содержимое каждой колбы дистиллированной водой примерно до объема 40 *мл* и добавляют по 40 *мл* соляной кислоты. Нагревают растворы до 40 °С и затем поддерживают эту температуру в течение 30 *мин*. Приливают в каждую колбу 1 *мл* *о*-толидинового реактива и через 5 *мин* сравнивают окраску раствора с пробой и окраску стандартных растворов в пробирках Несслера. Если окраска пробы не соответствует окраске одного из стандартов, повторяют опыт, взяв большую или меньшую пробу и новую серию стандартных растворов. Содержание хлората (в пересчете на $KClO_3$) определяют по формуле:

$$\% \text{ хлората} = \frac{0{,}06V}{S} - 0{,}73B$$

где V—объем стандартного раствора хлората, израсходованного для получения окраски, равной окраске пробы или более интенсивной, *мл*;
S—объем взятого раствора А, *мл*.

Определение кальция и магния

Реактивы. Соляная кислота, концентрированная.
Дигидрофосфат аммония $NH_3H_2PO_4$, насыщенный раствор.
Оксалат аммония, 10%-ный раствор.
Гидроокись аммония, концентрированная.
Стандартный раствор Ca-Mg (1,78 *г* $CaCO_3$+2,09 *г* $MgCO_3$, растворенные в минимальном избытке разбавленной HCl; раствор разведен водой до объема 1000 *мл*).

Переносят 100 *мл* раствора А в стакан емкостью 250 *мл*, в 4 такие же стакана помещают раствор Ca-Mg в количестве 0,5; 1; 1,5 и 2 *мл* (что соответственно составляет 0,01%; 0,02%; 0,03% и 0,04% суммарных окислов) и по 100 *мл* дистиллированной воды. В каждый стакан добавляют 2 *мл* концентрированной соляной кислоты, 5 *мл* раствора фосфата аммония, 5 *мл* раствора оксалата аммония и 10 *мл* гидроокиси аммония. Оставляют стаканы на ночь и затем сравнивают объем осадков, выпавших из исследуемого и стандартных растворов. Содержание Ca и Mg определяют по раствору, давшему такой же или близкий объем осадка, что и контролируемый раствор.

Определение перхлората

Реактивы. Хлористый аммоний (х. ч.), измельченный до размера 0,074 *мм*.
Хромат калия, 5%-ный раствор.
Азотнокислое серебро, 0,1 н. раствор.

Растирают в порошок 1—2 *г* средней пробы в агатовой ступке и сушат его по крайней мере в течение 4 *ч* при 105 °С. Тщательно перемешивают в платиновом тигле точно взвешенную порцию (~0,5 *г*) высушенной измельченной пробы с 1,5 *г* растертого хлористого аммония. Прикрывают смесь сверху, добавляя 0,5 *г* хлористого аммония и закрывают тигель крышкой. Приготовляют в другом тигле контрольную пробу (2 *г* хлористого аммония) и подвергают ее той же обработке, что и анализируемую пробу. Помещают оба тигля в холодную муфельную печь и в течение 1,5 *ч* повышают температуру в ней до 600 °С. Вынимают тигли, прибавляют 2 *г* хлористого аммония и заканчивают удаление паров при 600 °С. Переносят количественно охлажденный плав в колбу Эрленмейера с широким горлом емкостью 250 *мл*, прибавляя минимальное количество дистиллированной воды. Общий объем смеси должен составить примерно 75 *мл*. Добавляют 0,5 *мл* индикаторного раствора хромата калия и полученный раствор титруют 0,1 н. раствором азотнокислого серебра. Содержание перхлората (в пересчете на $KClO_4$) находят по формуле:

$$\%\ \text{перхлората} = \frac{0{,}13855N\,(A-B)}{W}\,100 - (1{,}86C + 1{,}13D)$$

где N—нормальность раствора азотнокислого серебра;
W—навеска пробы, *г*;
A—объем раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование исследуемой пробы *мл*;
B—объем раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
C—содержание KCl в пробе, %;
D—содержание $KClO_3$ в пробе, %.

Глава VII

ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Хлорная кислота и перхлораты широко применяются в химическом анализе. Одна из старейших областей употребления хлорной кислоты—использование ее для осаждения калия при его количественном определении. Хлорная кислота (обычно совместно с азотной и серной кислотами) применяется для разрушения органических веществ (влажное сожжение). В неорганическом анализе ее употребляют в качестве агента и среды при экстрагировании, окислении и разделении многих руд, для обезвоживания при определении окиси кремния.

В последнее время хлорную кислоту успешно применяли при неводном титровании, особенно при определении органических оснований. Ее используют также для разрушения протеинов при биохимических анализах, причем она превосходит трихлоруксусную кислоту. Применение комплексов хлорной кислоты с церием (IV) в оксидиметрии дало возможность или облегчило определение ряда гидроксилированных органических соединений, что при старых методах было трудно или сложно.

Перхлораты, особенно перхлорат магния, широко используются в качестве осушающих агентов при определении двуокиси углерода и анализе сожжением.

Сообщалось о некоторых других случаях применения хлорной кислоты и ее солей. Так, перхлорат одновалентной ртути используют для определения железа титрованием и определения хлоридов и бромидов; известны цветные реакции хлорной кислоты со стероидами; с ее помощью определяют титр раствора тиосульфата натрия, проводят микроопределение иона меди (II) и т. д.

ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение калия с помощью хлорной кислоты. В 1831 г. Серулля[54] опубликовал сообщение о чувствительном методе отделения и определения калия с помощью хлорной кислоты. В дальнейшем благодаря усовершенствованиям, внесенным последующими исследователями, этот метод стали применять для количественного определения калия. Он основан на нераствори-

мости перхлората калия в 97%-ном этиловом спирте (или этилацетате) и растворимости других перхлоратов в этих растворителях. Метод дает точные результаты и в значительной степени вытеснил более дорогой метод определения калия в виде хлорплатината. Смит с сотр[55,56] изучили условия определения калия в виде $KClO_4$ в присутствии натрия и лития и условия отделения перхлората калия, как промежуточного продукта при определении калия хлорплатинатом. Бунге[57] определил калий в виде перхлората во взрывчатых веществах, содержащих азотнокислый аммоний. Смит[58] и Уиллард и Смит[59] также исследовали растворимость перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов в воде и различных органических растворителях—метиловом, этиловом и *н*-бутиловом спиртах, этилацетате и др. Смит[60] изучил осаждение перхлората калия из теплого водного раствора перхлоратов натрия и калия путем добавления больших количеств *н*-бутилового спирта. Смит[58] исследовал растворимость перхлоратов щелочных металлов в смеси органических растворителей.

Подробности применения перхлоратов для количественного определения калия даны в большинстве учебников по аналитической химии[61, 62]. Моррис[63] опубликовал весьма полный обзор, посвященный этому методу.

Хлорная кислота для разрушения органических веществ (влажное сожжение). Удаление или разрушение органических веществ перед определением неорганических компонентов часто производится путем «влажного сожжения» при высокой температуре с помощью смеси азотной и хлорной кислот. Применение такой смеси обеспечивает предварительное разложение легко окисляемых органических соединений и предупреждает возникновение бурных реакций, часто протекающих со взрывом при контакте одной горячей хлорной кислоты с органическими веществами. Разложение органических соединений при определении азота по Кьельдалю также может проводиться хлорной кислотой в присутствии селеновой кислоты в качестве катализатора или без нее. Каган[64], Матутано[65], Буртон и Пройль[66] и Юнг и Кэмбелл[67] сообщали о необходимых мерах предосторожности и наилучших условиях, рекомендуемых при влажном сожжении в присутствии хлорной кислоты.

Смит[68] описал разложение муравьиной, щавелевой, винной и лимонной кислот, формальдегида, циклических соединений с атомом азота в кольце и животных протеинов при воздействии горячей хлорной кислоты в присутствии азотной кислоты и ванадия в качестве катализатора или без них. Обсуждалось также окисление серы. Смит и Сюлливан[69] разработали подробные инструкции по разложению органических соединений и окислению хрома при его определении в хромовой коже. Смит[70] описал использо-

вание смеси азотной, хлорной и серной кислот в присутствии катализатора (бихромата калия) для определения меди в угле из противогаза. Разложение целлюлозы методом влажного сожжения с применением смеси азотной, хлорной и серной кислот и определение следов меди и ртути в целлюлозной пульпе и бумаге также описано Смитом[71]. Он же подробно сообщил об использовании азотной, хлорной, серной и фосфорной кислот для анализа органических и неорганических соединений[72]. Детальный обзор по этому вопросу приведен Каганом[73], который описал также методы влажного сожжения для определения кремнесодержащей пыли в легких человека[74]. Фабр и Каган[75] использовали хлорную кислоту для нагревания с токсичными веществами при определении мышьяка, ртути, меди, марганца и хрома.

Каги[76] описал сожжение молока и молочных продуктов смесью хлорной и азотной кислоты и дал таблицу минимальных количеств кислот, нужных для полного сожжения. Приведены также рекомендуемые методы работы, предотвращающие возможные взрывы.

Гамлин[77] сообщил о влажном сожжении органических соединений и сравнил окисление хлопка азотной кислотой или перекисью водорода при применении смесей хлорной, азотной и серной кислот. Дан безопасный и быстрый метод сожжения для хлопка и других текстильных волокон. Влажное сожжение биологических объектов растительного или животного происхождения перед определением минеральных компонентов было описано Гизекингом с сотр.[78] и Герритцем[79].

Волесенский[80] нашел, что влажное сжигание азотной и хлорной кислотами при определении серы в каучуке совершеннее, чем сплавление с перекисью натрия (метод Парра). Смит и Дим[81] употребляли хлорную кислоту для определения серы в угле. Э. Каган и М. Каган[82] применили подобный же метод для определения свободной и связанной серы в каучуке и других органических и неорганических веществах. Каган рекомендует также методы влажного сжигания для определения иода в органических соединениях[83] и мышьяка в медицинских препаратах[84].

Использование хлорной кислоты при нагревании по Кьельдалю проверялось многими исследователями, которые благодаря введению этой кислоты смогли значительно сократить период нагревания. Пепкович с сотр.[85] предложили применять 35%-ную кислоту с хлорокисью селена в качестве катализатора. Среднее время нагревания для проб навеской 1 *г* составляло приблизительно 30 *мин*; случаев взрыва не было.

Маллол[86] добавлял к органическим нитросоединениям селен (0,05 *г*), растворенный в 20 *мл* концентрированной серной кислоты и при нагревании и перемешивании приливал по каплям концентрированную хлорную кислоту. Продолжительность обработки

составляла всего 4 *мин*. Добавление глюкозы[87] предохраняло от получения заниженных результатов по азоту.

Марке и Капон[88] удачно применили метод Маллола[89] для определения солянокислых анилина и эфедрина, но результаты, полученные при анализе ряда органических оснований, аминокислот, щавелевокислого и сернокислого аммония, были неудовлетворительными.

Кох[90] предварительно обрабатывал органическое соединение горячей концентрированной серной кислотой, а затем добавлял 8—10 капель хлорной кислоты; в течение нескольких минут органическое соединение окислялось.

Уикс и Фирмингер[91] сообщили о непригодности применения хлорной кислоты для микроопределений по Кьельдалю. По их данным этот окислитель может вызвать значительные потери азота.

Хлорная кислота в качестве окислителя, растворителя и среды для проведения реакции. Хлорную кислоту можно употреблять в качестве окислителя различных металлов, особенно хрома. Последний может быть окислен в кислом растворе, при этом непосредственно происходит переход: $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$. Это дает возможность избежать применения менее удобных методов, например сплавления с перекисью натрия. Благодаря способности к окислению вместе со способностью растворять многие металлы и окислы хлорная кислота широко применяется в неорганическом анализе.

Лихтин[92] окислял хром в хромовых квасцах до бихромат-иона и после удаления хлора определял хром иодометрически. Смит с сотр.[93] применяли смесь хлорной и серной кислот при определении хрома в окиси хрома, хромите и нержавеющей стали[94].

Уиллард и Гибсон[95] предложили методику определения хрома и ванадия в хромитовых рудах и сталях. Они сообщили, что хром и ванадий могут быть полностью окислены кипящей 70%-ной хлорной кислотой до хромовой и ванадиевой кислот. Хром отделяли от ванадия, марганца и железа осаждением в виде хромата свинца из 1 *М* раствора хлорной кислоты.

Джеймс[96] окислял хром в хромоникелевых и нержавеющих сталях 70%-ной хлорной кислотой. Образующийся при этом бихромат восстанавливали избытком сульфата двухвалентного железа и определяли обратным титрованием раствором перманганата. Этот метод дает возможность определить никель в том же кислом растворе без предварительного отделения.

Нибур и Потман[97] перед определением свинца растворяли и окисляли металлический хром хлорной кислотой. Бертье с сотр.[98] проверили определение хрома при анализе стали и обсудили различные факторы, которые могли повлиять на результаты.

Вовси и Добровольская[99] сообщили о применении хлорной кислоты для определения кобальта и железа в стеллите (сплав кобальта, вольфрама, хрома и углерода, не содержащий железа). Метод предусматривал окисление хрома хлорной кислотой с последующей отгонкой хрома в виде хлорокиси хрома CrO_2Cl_2. Таким образом, хром количественно отделяли от кобальта и железа, каждый из которых затем определяли соответствующими методами.

Сейте и Шефер[100] использовали смесь хлорной и азотной кислот для разложения стали при определении хрома, ванадия, вольфрама и фосфора и разработали методику определения этих элементов.

Рааб[101] и Кроаль[102] употребляли хлорную кислоту для анализа сталей, сплавов чугуна, хромового кирпича и т. д.

Биркель[103] изучал применение хлорной кислоты для быстрого определения кремния, хрома, никеля и молибдена в сплавах стали и меди.

Гетц и Уадсворт[104] применяли смесь равных объемов 72%-ной хлорной кислоты и 85%-ной фосфорной кислоты для растворения железных руд перед их восстановлением в аппарате Джонса и титрованием перманганатом калия или сульфатом церия. Эта методика занимала меньше времени и давала более надежные результаты, чем растворение в соляной кислоте.

Кадариу[105] нашел, что при определении кремния в силикатах и алюминиевых сплавах лучше употреблять хлорную кислоту, чем серную. Хлорную кислоту рекомендовали также для растворения оксалата кальция перед титрованием перманганатом. Кадариу[106] предложил применять хлорную кислоту для разложения шлаков, высушенного цементного теста, портландцемента, боксита или глины. Турек[107] разлагал глину фтористоводородной и хлорной кислотами. После перевода образовавшихся перхлоратов в сульфаты анализ заканчивали обычными методами.

Г. Норвиц и И. Норвиц[108] применяли хлорную кислоту для удаления веществ, мешающих электролитическому определению свинца в виде двуокиси. Хлориды, бромиды, мышьяк, сурьму, олово и органические соединения удаляли, выпаривая до появления паров с одной хлорной кислотой или в смеси с бромистоводородной или азотной кислотами.

Пипер[109] сообщил, что хлорная кислота является более сильным экстрагентом, чем соляная кислота при определении в веществах растительного происхождения марганца, кальция, магния, меди, железа и фосфора. Сообщалось также, что после нагревания двуокиси кремния с хлорной кислотой до выделения паров обработка фтористоводородной кислотой становилась излишней вследствие обезвоживания кремневой кислоты хлорной кислотой. Поэтому $HClO_4$ широко применяется в качестве дегидратирующего агента при определении двуокиси кремния[110, 111].

Гофман и Лундель[112] подробно изучили возгонку металлических компонентов из растворов хлорной кислоты в присутствии соляной или бромистоводородной кислот (и из растворов серной кислоты) и установили следующие закономерности:

1. Хром хорошо отделяется от марганца (в сталях с большим содержанием хрома) при перегонке с хлорной и соляной кислотами.

2. Сурьма, мышьяк, хром, германий, осмий, рений, рутений и олово количественно отгоняются из растворов, содержащих соляную или бромистоводородную кислоту в присутствии хлорной кислоты.

3. Вимсут, бор, золото, молибден, теллур и таллий могут быть частично потеряны при отгонке из растворов в горячей хлорной кислоте (или серной кислоте), содержащей бромистоводородную или соляную кислоты.

В связи с этим Чепмен с сотр.[113] изучали возгонку 37 элементов при 200 °С из растворов смеси хлорной и фтористоводородной кислот. Они сообщили, что в этих условиях теряются значительные количества бора, кремния, германия, мышьяка, сурьмы, хрома, селена, марганца и рения. В большинстве случаев потери объяснялись улетучиванием образующихся фторидов элементов.

Лундель и Гофман[114] также рассматривали влияние на различные элементы нагревания с хлорной кислотой.

Форхгеймер и Эппле[115] применяли хлорную кислоту в качестве реакционной среды. Они осаждали одновалентный таллий в виде бихромата из растворов хлорной кислоты, отделяя его таким образом от трехвалентного таллия и железа.

Гиисварк и Стоне[116] нашли, что щавелевую кислоту можно титровать гексанитроцератом аммония $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ оксидиметрически в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии хлорной кислоты. Последняя была необходима для повышения скорости окисления.

Штегеман[117] проводил микроопределение оксипролина, применяя в качестве окислителя хлорамин Т. Полученный пиррол вступал в реакцию с *п*-диметиламинобензальдегидом в концентрированной хлорной кислоте и образовавшийся красный краситель определяли колориметрически.

Бастиан с сотр.[118] определяли трехвалентное железо в растворе хлорной кислоты методами ультрафиолетовой спектрофотометрии. Максимум поглощения был найден при 250 *мμ*. При длине волны 250 *мμ* помехи, вызываемые примесями, оказались минимальными.

Смит с сотр.[119] видоизменили метод Бебкока по определению жира в мороженом и замороженных смесях, заменив серную кислоту смесью равных объемов 72%-ной хлорной кислоты и 95%-ной

ледяной уксусной кислоты. Жир не растворялся в этой среде, а молочный сахар и протеины полностью растворялись.

Смит[72, 120] и Каган[121] опубликовали обзоры о главных областях применения хлорной кислоты в аналитической химии.

Хлорная кислота при неводном титровании. Многие слабоосновные или слабокислотные органические соединения нельзя титровать в водной среде из-за того, что они не дают достаточно четких конечных точек в воде (в водно-спиртовой смеси) или плохо растворяются. Указанные трудности можно преодолеть при проведении титрования в безводной среде. В связи с этим особую роль приобретает титрование раствором хлорной кислоты. Большей частью титрование ведут в ледяной уксусной кислоте, но можно применять и другие неводные среды. Для определения конечной точки пользуются индикаторами, методами потенциометрии и высокочастотной кондуктометрии.

Сенси и Галло[122] и Гремильон[123] сообщали о потенциометрическом титровании различных аминосоединений хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте. Блумрих[124] также использовал этот метод для определения аминов и их смесей. В последнем случае определение третичных аминов производили путем акрилирования первичных и вторичных аминов. Метод применим и для определения средств местной анестезии[125], пуриновых оснований[126] и пиразолонов[127]. Накамура[128] определял карбонильные соединения, действуя на них избытком 4-нитрофенилгидразина в смеси диоксана и уксусной кислоты, а затем оттитровывал избыток раствором хлорной кислоты. Пифер с сотр.[129] титровали ацетаты аммония, лития, калия и натрия потенциометрически как основания. Оказалось возможным различить ацетаты натрия и калия. Канбек[130] проверил теоретические положения при титровании слабых оснований хлорной кислотой (в уксусной кислоте) и обсудил условия эксперимента.

Различные исследователи[131-133] успешно применяли высокочастотное титрование хлорной кислотой в безводной среде (уксусной кислоте) при этом результаты совпадали с данными, полученными при определении конечной точки потенциометрическими и визуальными методами[133]. Определение титра смеси хлорной и уксусной кислот, используемой при неводном титровании, легко проводилось при применении в качестве стандарта кислого фталата калия[134].

Вместо ледяной уксусной кислоты в некоторых случаях более выгодно применять другие безводные растворители. Так, Пернаровский и Блекбурн[135] для титрования органических оснований хлорной кислотой использовали в качестве растворителя хлорбензол. Дас и Пал[136] титровали алкалоиды, аминокислоты, аминофенолы и соли органических кислот в смеси растворителей,

состоящей из этилен- или пропиленгликоля и высшего спирта, углеводорода или хлорированного углеводорода. Томичек и Виднер[137] нашли, что безводная муравьиная кислота, как правило, уступает уксусной кислоте. Кетци и Кольтгоф[138] описали метод амперометрического титрования трибензиламина и мочевины хлорной кислотой в ацетонитриле.

Базу[139] применил раствор хлорной кислоты в этиленгликоле и изопропаноле для определения молекулярного веса найлона (в феноле) путем титрования концевой группы.

Метод титрования хлорной кислотой может быть использован не только для определения органических оснований, с его помощью можно также определить соли органических кислот, растворенные в неводной среде[131, 136, 140]. Бергер[141] описал применение этого метода для титрования солей карбоновых кислот, производных S-бензилтиурония.

Общие обзоры использования хлорной кислоты в неводной ацидиметрии опубликовали Фриц[140] и Бекет и Тинли[4].

Хлорная кислота в оксидиметрии. Анион $[Ce(ClO)_6]^{2-}$ в растворе хлорной кислоты обладает чрезвычайно высоким окислительным потенциалом и нашел применение в объемном анализе в качестве окислителя многих органических оксисоединений. Смит[142] определял глицерин добавлением избытка раствора перхлората церия и обратным титрованием раствором оксалата натрия (индикатор - нитроферроин) и сообщил, что окисление потребовало меньше времени и более низкой температуры, чем при окислении сульфатом церия или бихроматом. Метод применим[143, 144] к другим многоатомным спиртам, сахарам, оксикислотам, некоторым кетонам и т. д.

Хлорная кислота в электрохимическом анализе. Гендриксон[145] описал осаждение меди, серебра и кадмия из разбавленных растворов хлорной кислоты электрохимическим путем. Были опубликованы работы по осаждению кобальта и никеля[49], железа[50] и свинца[39]. Норвич[146] привел общий обзор этой области применения $HClO_4$. Сообщалось[145], что анион перхлората в меньшей степени восстанавливался, чем сульфат-ион, и во время электролиза не давал побочных реакций.

Хлорная кислота для удаления протеинов. Удаление протеинов из биологических объектов часто требуется при биохимическом и клиническом анализе, так как они мешают последующему определению других соединений. По мнению многих исследователей[147–149], хлорная кислота очень хорошо осаждает протеины, гораздо лучше, чем трихлоруксусная кислота. В биохимических анализах хлорная кислота также нужна для выделения не содержащих протеинов метаболитов, аминокислот, аминов, пептидов и т. д.[148].

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ

Перхлораты в качестве агентов для осушки. Безводный перхлорат магния (ангидрон) широко применяется как агент для осушки в эксикаторах, для удаления влаги из воздуха и других газов и в химическом анализе путем сожжения[150–152]. В подробном обзоре Смита[152] описаны также его получение и свойства. Мазор[153] использовал перхлорат магния при определении углерода, водорода и фтора в органических соединениях путем их сожжения.

Другие области применения хлорной кислоты и перхлоратов. Колб[154] предложил употреблять хлорную кислоту вместо азотной при определении титра тиосульфата натрия по меди; при этом нет необходимости в удалении окислов азота, мешающих титрованию.

Смит[155] рекомендовал применение хлорной кислоты постоянного состава (73,6% $HClO_4$) в ацидиметрии в качестве стандартного раствора и описал методику его приготовления.

Арндт и Нахтвей[156] предложили в качестве ацидиметрического стандарта применять перхлорат пиридина и использовать его как реактив для отделения пиридина от его гомологов.

Мейтс[157] потенциометрически титровал нерастворимые металлические соли слабых кислот стандартным раствором хлорной кислоты. По полученным данным рассчитывали произведения растворимости солей. Эту методику применяли к уксуснокислому серебру, оксалату кальция, карбонатам бария, кальция и миндальнокислой меди. Мюллер и Аарфлот[158] употребляли перхлорат ртути $HgClO_4$ для потенциометрического определения хлоридов, бромидов, иодидов, цианидов и роданатов. Пуг[159] использовал его для определения хлоридов и бромидов с адсорбционным индикатором. Пуг[160] предложил также применить этот реагент для объемного определения железа.

Сундарезан и Каркханавала[161] использовали перхлорат железа (III) как индикатор при амперометрическом определении тория фторидом натрия. Стрейли[162] применял тригидрат перхлората лития при кулонометрическом определении некоторых оснований, растворенных в ацетонитриле в качестве источника воды (вода окислялась на аноде до иона водорода).

Жильберт с сотр.[163] использовали образование комплекса при определении карбида лития в металлическом литии. Ацетилен, выделившийся из карбида при реакции металла с водой, поглощался раствором перхлората серебра и полученный комплекс серебро-ацетилен определяли затем спектрофотометрически. Микроопределение иона меди (II) в виде медь-пиридин-перхлората $Cu(C_5H_5N)(ClO)_2$ описывалось Шедом и Байли[164]. Денигс[165] рекомендует перхлорат натрия как реагент при микрохимическом определении осаждением калия, рубидия, цезия и алкалоидов.

Сальвадори[166] нашел, что соли кобальта, никеля, марганца и кадмия могут быть количественно осаждены 20%-ным раствором перхлората аммония в водном аммиаке (плотность 0,9 *г/см*^{3}). Так как соли меди осаждаются из концентрированных растворов только при длительном стоянии, перхлорат аммония применяли для открытия кадмия в присутствии меди. Также определяли соли кобальта в присутствии аммиакатов кобальта, которые не осаждались. Как правило, комплекс перхлората металла с аммиаком имеет состав $M(ClO_4)_2 \cdot nNH_3$ (для кобальта n—6; для цинка n -4; для кадмия n -4).

Таубер[167] сообщил о новой цветной реакции на стероиды, которая может быть использована для их количественного определения, особенно в биологических объектах. При нагревании в растворе хлороформа с хлорной кислотой до 56 °С различные стероиды давали неодинаковую окраску.

Кордье[168] предложил применять хлорную кислоту как реактив при многих микрохимических определениях для открытия ряда оснований, алкалоидов, карбониевых, оксониевых и тиониевых соединений.

Согласно данным Гофмана с сотр.[169], хлорная кислота превосходит пикриновую кислоту при отделении различных органических соединений от смолистых реакционных смесей. Авторы описывают разделение карбинолов, кетонов и аминов с помощью перхлоратов. Гофман и Гебольд[170] предложили также употреблять хлорную кислоту в качестве реактива для открытия и выделения холина и нейрина. При ее воздействии образуются мало растворимые перхлораты азотнокислого эфира холина и бромированного нейрина.

Годин[171] предложил разделительный реактив для хроматографии на бумаге. Он представляет собой смесь одного объема 1%-ного спиртового раствора ванилина с одним объемом 3%-ного водного раствора хлорной кислоты. С помощью этого реактива можно отличить многоатомные спирты от кетоз, но нельзя открыть альдозы. Жири[172] также сообщал о применении хлорной кислоты при хроматографии на бумаге аминокислот. С хлорной кислотой и тирозином или оксипролином появлялась различная окраска. Триптофан давал с этим реактивом желто-зеленую флуоресценцию.

Шмаух и Серфас[173] использовали водород и перхлорилфторид $FClO_3$ в качестве зажигательной смеси для пламенной спектрофотометрии.

Гофман и Цедвитц[174] рекомендовали нитрозил-перхлорат как реактив на амины и фенолы. Фенолы дают с этим реактивом характерную окраску, а первичные ароматические амины вступают с ним в бурную реакцию.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВАМ VI И VII

1. L. Bass-Becking, A. Haldane, D Izard, Nature, 182, 645 (1958).
2. F. Snell, C. Snell, «Colorimetric Methods of Analysis», vol. II, p. 718, Princeton, D. Van Nostrand Company, 1951.
3. F. Treadwell, W. Hall, «Analytical Chemistry», vol. I, 9th ed., p. 426, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1955.
4. A. Beckett, E. Tinley, «Titration in Non-Aqueous Solvents», 2nd ed., Poole, England, The British Drug Houses Ltd., 1957.
5. F. Feigl, D. Goldstein, Microchemical J., 2, 105 (1958).
6. F. Gooch, D. Kreider, Am. J. Sci., 48, 38 (1894).
7. A. Pamfilov, W. Jofinow, Chem.-Ztg., 48, 541 (1924).
8. H. Willard, G. Smith, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 186 (1939).
9. G. Wagenaar, Pharm. Weekblad, 77, 465 (1940).
10. Д. Добросердов, В. Эрдман, Укр. хим. ж., 2, 15 (1926).
11. В. Бибер, Ф. Барская, ЖПХ, 10, 740 (1937).
12. M. Joan, J. Reedy, Trans. Illinois State Acad. Sci., 33, 123 (1940).
13. W. Scott, «Scott's Standard Methods of Chemical Analysis», vol. I, 5th ed., p. 275, Princeton, D. Van Nostrand Co., 1939.
14. N. Crump, N. Johnson, Anal. Chem., 27, 1007 (1955).
15. American Potash and Chemical Corporation, частное сообщение.
16. H. Willard, J. Thompson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 2, 272 (1930).
17. J. Durand, Bull. soc. biol., 19, 739 (1937).
18. E. Swift, «A System of Chemical Analysis», p. 464, N. Englewood, Prentice-Hall, 1949.
19. W. Senften, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw., 12, 17 (1917).
20. L. Birckenbach, J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem., 203, 9 (1931).
21. K. Scharrer, Chem.-Ztg., 50, 274 (1926).
22. P. Groh, A. Neumeister, Caliche, 8, 293 (1926).
23. V. Lenher, M. Tosterud, J. Am. Chem. Soc., 44, 611 (1922).
24. Е. Вильямович, Зав. лаб., 9, 1330 (1940).
25. E. Peebles, U. S. Naval, Research Laboratory Report, P-2021, PB 122679 (1943).
26. W. Meldrum, R. Clarke, D. Kouba, W. Becker, Anal. Chem., 20, 949 (1948).
27. A. Huskens, F. Gaty, Chim. analyt., 30, 12 (1948).
28. E. Schnell, Österr. Chem.-Ztg., 54, 52 (1953).
29. Eagles, Chem. a. Ind., 1954, 1002.
30. K. Heller, Z. anal. Chem., 78, 127 (1929).
31. F. Arndt, P. Nachtwey, Ber., 59B, 446 (1926).
32. A. Chaney, C. Mann, J. Phys. Chem., 35, 2289 (1931).
33. C. Smeets, Natuurw. Tijdschr., 16, 262 (1934).
34. L. Bircumshaw, B. Newman, Proc. Roy Soc. (London), 227A, 115 (1954).
35. C. Marvel, V. Vigneaud, J. Am. Chem. Soc., 46, 2661 (1924).
36. G. Leimbach, Z. angew. Chem., 39, 432 (1926).
37. O. Loebich, Z. anal. Chem., 68, 34 (1926).
38. A. Vürthein, Rec. trav. chim., 46, 97 (1927).
39. H. Willard, J. Kassner, J. Am. Chem. Soc., 52, 2391 (1930).
40. G. Rohrback, G. Cady, J. Am. Chem. Soc., 69, 677 (1947).
41. H. Bers, J. Feldmeyer, Verslag. Landbouwk. Onderzoek. Rijkslandbouwproefsta, 34, 83 (1929).

42. D. Krüger, E. Tschirch. Z. anal. Chem., 85, 171 (1931).
43. A. Bolliger, Z. anal. Chem., 94, 403 (1933).
44. Junck, A. Küpper, Caliche, 8, 159 (1926).
45. О. Федорова, ЖРФХО, 59, 509 (1927).
46. F. Hahn, Z. angew. Chem., 39, 451 (1926).
47. W. Bodenheimer. H. Weiler, Bull. Research Council Israel, 4, 316 (1954).
48. E. Wichers, A. Butler, W. Collins, P. Messinger, R. Osborn, J. Rosin, J. Ross, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 281 (1944).
49. H. Goldblum, Z. anal. Chem., 50, 741 (1911).
50. F. Lindstrand, Svensk Kem. Tid., 56, 113 (1944).
51. American Chemical Society, Reagent Chemicals ACS Specifications, p. 256, D. Washington, 1955.
52. U. S. Military Specifications, MPD-282A, Ammonium Perchlorate, Propellant Grade, U. S. Government Printing Office, D. Washington, 18/II 1956 г.
53. U. S. Military Specifications MPD-280A, Potassium Perchlorate Propellant Grade, U. S. Government Printing Office, D. Washington, 16/II 1956 г.
54. G. Serullas, Ann. chim. et phys., 46 (2), 297 (1831).
55. G. Smith, J. Ross, J. Am. Chem. Soc., 47, 1020 (1925).
56. G. Smith, A. Shead, J. Am. Chem. Soc., 54, 1722 (1932).
57. G. Bunge, Chem.-Ztg., 54, 915 (1930).
58. G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 47, 762 (1925).
59. H. Willard, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 45, 286 (1923).
60. G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 45, 2072 (1923).
61. W. Scott, «Scott s Standard Methods of Chemical Analysis», vol. I, 5th ed., p. 871, Princeton, D. Van Nostrand Co., 1939.
62. H. Willard, H. Diehl, «Advanced Quantitative Analysis», p. 254, Princeton, D. Van Nostrad Co., 1943.
63. R. Morris, Analyst, 45, 349 (1920).
64. F. Jahane, Z. anal. Chem., 111, 14 (1937).
65. J. Matutano. Ion, 5, 751 (1945).
66. H. Burton, P. Praill, Analyst, 80, 4 (1955)
67. E. Young, R. Campbell, Science, 104, 353 (1946).
68. G. Smith, «The Wet Ashing of Organic Matter Employing Hot Concentrated Perchloric Acid», Columbus, Ohio, The G. Frederick Smith Chemical Co., 1953.
69. G. Smith, V. Sullivan, J. Am. Leather Chem. Assoc., 30, 442 (1935).
70. G. Smith, Anal. Chim. Acta, 13, 115 (1955).
71. G. Smith, «The Trace Element Determination of Copper and Mercury in Pulp and Paper. Destruction of Cellulose by Wet-Ashing Employing Mixed HNO_3—$HClO_4$—H_2SO_4», 1954.
72. G. Smith, «Mixed Perchloric, Sulfuric and Phosphoric Acids and Their Applications in Analysis», 2nd ed., 1942.
73. E. Kahane, «Exposés de chimie analytique (chimie organique et biologique)», pt. I a. II, Paris, France, Hermann and Cie, 1934.
74. E. Kahane, Ann. méd. légale criminol. police sci., méd sociale et toxicol., 15, 102 (1935).
75. R. Fabre, E. Kahane, Ann. chim., anal. chim. appl., 15, 49 (1933).
76. F. Kagi, Proc. 12th Intern. Dairy Congr (Stockholm), 2, 706 (1949).
77. A. Hamlin, Textile Inst., 40, T343-55 (1949).
78. J. Gieseking, H. Snider, C. Gets, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 185 (1935).
79. H. Gerritz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 167 (1935).
80 E. Wolesensky, Ind. Eng. Chem., 20, 1234 (1928).
81. G. Smith, A. Deem, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 227 (1932).

82 E Kahane, M Kahane, C r, **198**, 372 (1934)
83 E Kahane, T Tomesco, C r, **201**, 1195 (1935)
84 E Kahane, J pharm chim, **19**, 116 (1934)
85 L Pepkowitz, A Prince, F Bear, Ind Eng Chem, Anal. Ed, **14**, 856 (1942)
86 G Mallol, Farm neuva (Madrid), **11**, No 108, 7 (1946)
87 G Mallol, Anales real soc españ fis y quim, 47B, 659 (1951)
88 I Marques, F Capont, Anales real soc españ fis y quim, Ser B, **44**, 483 (1948)
89 G Mallol, Rev real acad cienc exact fis y nat Madrid, **39**, 207 (1945)
90 F Koch, Z anal Chem, **131**, 426 (1950)
91 L Wicks, H Firminger, Ind Eng Chem, Anal Ed, **14**, 760 (1942)
92 J Lichtin Ind Eng Chem, Anal Ed, **2**, 126 (1930)
93 G Smith, L McVickers, V Sullivan, J Soc Chem Ind London, **54**, 369T (1935)
94 G F Smith, G P Smith, J Soc Chem Ind, **54**, 185T (1935)
95 H Willard, R Gibson, Ind Eng Chem, Anal Ed, **3**, 88 (1931).
96 L James, Ind Eng Chem, Anal Ed, **3**, 258 (1931)
97 J Niebuhr C Pothmann Arch Eisenhuttenw, **28**, 13 (1957)
98 L Bertiaux, R Chataignier, B. Faboulay, A Lassieur, G Lemoine, J Miel, Chem Anal, **33**, 129 (1951)
99 А Вовси, Ф Добровольская, Труды Ленинградского Металлического завода, № 2, 1955, стр 116
100 A Seuthe, E Schaefer, Arch Eisenhuttenw, **10**, 549 (1937).
101 A Raab, Angew Chem, **50**, 327 (1937)
102 F Croall, Metallurgia, **42**, 99 (1950)
103 J Birckel, Ann chim anal, **25**, 18 (1943)
104 C Goetz, E Wadsworth, Anal Chem, **28**, 375 (1956)
105 I Cădariu, Chem-Ztg, **67**, 227 (1943)
106 I Cădariu, Chem-Ztg, **68**, 12 (1944)
107 M Turek, Stavivo, **34**, 317 (1956)
108 G Norwitz, I Norwitz, Metallurgia, **46**, 318 (1952)
109 C Piper, Australian Chem Inst J and Proc, **6**, 421 (1939)
110 W Hillebrand, G Lundell, «Applied Inorganic Analysis», 2nd ed, p 862, revised by G Lundell, H Bright a J Hoffman, New York, John Wiley and Sons, Inc, 1953
111 H Willard, W Cake, J Am Chem Soc, **42**, 2208 (1920)
112 J Hoffman, G Lundell, J Pes Nat Bur Srand, **22**, 465 (1939).
113 F Chapman, G Marvin, S Tyree, Anal Chem, **21**, 701 (1949)
114 G Lundell, J Hoffman, «Outlines of Methods of Chemical Analysis» p 46, New York, John Wiley and Sons, Inc, 1929
115 O Forchheimer, R Fpple, Anal Chem, **23**, 1445 (1951).
116 O Hinsvark, K Stone, Anal. Chem, **28**, 334 (1956)
117 H Stegemann, Z physiol Chem., **311** 41 (1958)
118 R Bastian, R Weberling, F Palilla, Anal. Chem, **28**, 459 (1956)
119 G Smith, I Fritz, H Pyenson, J. Dairy Sci, **31**, 905 (1948).
120 G Smith, Chem Products, **12**, 158 (1949)
121 E Kahane, Osterr Chem-Ztg, **55**, 209 (1954)
122 P Sensi, G Gallo, Ann chim (Rome), **43**, 453 (1953)
123 A Gremillion, Anal Chem, **27**, 133 (1955)
124 K Blumrich, Angew Chem, **54**, 374 (1941)

125 B Salvesen, S Kristoffersen, A Asbo, Medd Norsk Farm Selskap, **18**, 88 (1956)
126. K Dimroth, H Meyer-Brunot, Biochem Z, **323**, 338 (1952)
127. S Veibel, K Eggersen, S Linholt, Acta Chem Scand, **6**, 1066 (1952)
128 N Nakamura Bunseki Kagaku 5 459 (1956)
129 C Pifer, E Wollish, M Schmall, Anal Chem **26**, 215 (1954)
130. T Canback, T pharm Belg, **7**, 386 (1952)
131 Y Conseiller, J Courteix, «Modern Electroanalytical Methods», p 116, New York, Elsevier Publishing Co 1958
132 M Masui, J Pharm Soc Japan, **73**, 1011 (1953)
133 W Wagner, W Kauffman, Anal Chem, **25**, 538 (1953)
134 W Seaman, E Allen, Anal Chem, **23**, 592 (1951)
135 M Pernarowski, D Blackburn, J Am Pharm Assoc, **47**, 585 (1958)
136 M Das, S Palit, J Indian Chem Soc, **31** 34 (1954)
137 O Tomiček, P Vidner, Chem Listy, **47**, 521 (1953)
138 J Coetzee, I Kolthoff, J Am Chem Soc **79** 6110 (1957).
139 S Basu Polymer Sci, 5 735 (1950)
140 J Fritz, «Acid Base Titrations in Nonaqueous Solvents» Columbus, Ohio, The G Frederick Smith Chemical Co, 1952.
141 J Berger, Acta Chem Scand 8 427 (1954)
142 G Smith, F Duke Ind Eng Chem, Anal Ed **13** 558 (1941)
143 G Smith, «Cerate Oxidimetry» 1942
144 G Smith, F Duke Ind Eng Chem Anal Ed, **15** 120 (1943)
145 W Hendrixson, J Am Chem Soc **34**, 389 (1912)
146 G Norwitz, Metallurgia **48** 257 (1953)
147 A Grauer I Mandl, E Strauss, C Neuberg Exptl Med Surg, 8, 301 (1950)
148 C Neuberg, E Strauss, Exptl Med Surg, **3**, 39 (1945)
149 C Neuberg, E Strauss, L Lipkin, Arch Biochem **4**, 101 (1944)
150 J. Druce, Chem a Ind **1935** 54
151 G. Smith, Chemist Analyst **18** (6), 6 (1929)
152 G Smith, «Dehydration Studies Usirg Anhydrous Magresium Perchlorate», Columbus, Ohio The G Frederick Smith Chemical Co 1936
153 L Mazor, Mikrochim Acta, **1957**, 113
154 J Kolb, Ind Erg Chem, Anal Ed, **11** 197 (1939)
155 G. Smith, W Koch Ind Eng Chem, Anal Ed **3** 52 (1931)
156 F Arndt, P Nachtwey, Ber, 59B 446 (1926)
157 L Meites, J Am Chem Soc, **75**, 2859 (1953)
158 E Muller, H Aarflot, Rec trav chim, **43**, 874 (1924)
159 W Pugh, J Chem Soc, **1937**, 1824
160 W Pugh, J Chem Soc **1945**, 588
161 M Sundaresan, M Karkhanavala, Current Sci (India), **23**, 258 (1954)
162 C Streuli, Anal Chem 28, 130 (1956)
163 T Gilbert, A Meyer J White, Anal Chem, **29** 1627 (1957)
164 A Shead P Bailey, Mikrochemie ver Mikrochim Acta **33**, 1 (1947)
165 G Deniges, Ann chim anal, **22**, 103 (1917)
166 R. Salvadori, Gazz. chim. ital, **40**, II, 19 (1911)
167. H Tauber, Anal Chem, **24**, 1494 (1952).
168. V. Cordier, Monatsh., **43**, 525 (1923).

169. K. Hofmann, A. Metzler, K. Hóbold, Ber , 43, 1080 (1910).
170. K. Hofmann, K. Hobold, Ber., **44**, 1766 (1911).
171. P. Godin, Nature, **174**, 134 (1954).
172. K. Giri, Naturwiss., 43, 18 (1956).
173. G. Schmauch, E. Serfass, Anal. Chem., **30**, 1160 (1958).
174. K. Hofmann, A. Zedtwitz, Ber., **42**, 2031 (1909).

Глава VIII

ПЕРХЛОРАТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРХЛОРАТОВ

Производство перхлората аммония было впервые организовано в промышленном масштабе в 1895 г. О. Карлсоном—президентом фирмы «Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag». Этот продукт предполагали использовать в качестве компонента нового взрывчатого вещества, запатентованного Карлсоном[1, 2] в 1897 г. Он обнаружил, что перхлораты, в частности перхлорат аммония, могут быть использованы как носители кислорода, необходимого для обеспечения горения со взрывом веществ, подобных сере или различным органическим соединениям. Горение осуществляется при тесном смешении окислителя с горючим. Такие смеси оказались относительно безопасными в обращении, но мгновенно взрывались при применении соответствующего детонатора. Большинство перхлоратов неорганических веществ, кроме солей калия или аммония, оказались слишком гигроскопичными, что препятствовало их употреблению для этих целей. В то же время перхлораты калия и аммония совершенно различны по характеру их взрывного действия; указанное различие объяснил Карлсон, который писал в одном из патентов[1]:

«Важное преимущество применения перхлората аммония вместо перхлоратов металлов состоит в том, что при взрыве в первом случае образуются только газообразные вещества, а во втором—как газообразные, так и твердые вещества. Например, при взаимодействии перхлората аммония с углеродом все взрывчатое вещество превращается в газ

$$NH_4ClO_4 + 2C \longrightarrow HCl + NH_3 + 2CO_2$$

объем которого вдвое больше объема газа, выделяющегося в результате взрыва при реакции между перхлоратом калия и углеродом

$$KClO_4 + 2C \longrightarrow KCl + 2CO_2$$

Поэтому в первом случае сила взрыва значительно больше».

Через несколько лет после работ Карлсона перхлораты быстро получили распространение в Швеции и других европейских странах. Специалисты-производственники, в частности в Швеции, вскоре

выяснили, что перхлораты в ряде случаев имеют некоторое преимущество по сравнению с динамитом и другими взрывчатыми веществами (ВВ) на основе нитроглицерина. В результате ВВ на основе перхлоратов начали широко применять в Европе при производстве рудничных работ и разработке карьеров.

Характерной особенностью ВВ на основе перхлоратов является их бо́льшая безопасность, обусловленная тем, что они гораздо менее чувствительны к удару, чем ВВ на основе нитроглицерина, особенно при пониженной температуре. Кроме того, преимуществом перхлоратов можно считать то, что в условиях жаркого климата они не эксудируют и в отличие от динамита «относительно не токсичны». В общем, скорость детонации перхлоратных ВВ меньше, чем скорость детонации нитроглицерина[3], но они способны произвести относительно большее взрывное действие. Область применения перхлоратов очень широка. Так, употребляя смесь перхлоратов калия и аммония в различных соотношениях с нитратом натрия или в сочетании с ВВ других типов (например, с органическими нитросоединениями), можно так рассчитать взрывное действие, чтобы оно было достаточно для разрушения лишь подлежащего взрыву материала. Как твердая, так и мягкая горная порода могут быть раздроблены на мелкие кусочки или же только на большие куски, например при добыче строительного камня[3]. С другой стороны, динамит имеет более постоянный характер действия и в основном предназначен для дробления. ВВ на основе перхлоратов обладают большей фугасностью*, чем динамит, являющийся в свою очередь более сильным бризантным ВВ.

Как указывалось выше, ВВ на основе перхлората аммония, продукты горения которых газообразны, способны вызывать взрыв большей силы, чем ВВ на основе перхлората калия, так как в последнем случае образуется твердое вещество KCl. Поэтому при разрушении мягких горных пород более пригодны ВВ, содержащие перхлорат калия. Однако следует учитывать, что обычно одним из продуктов сгорания перхлората аммония является хлористый водород, газ, обладающий раздражающим действием и, следовательно, крайне нежелательный в рудниках. В связи с этим ВВ на основе перхлората аммония при подземном применении должны быть видоизменены так, чтобы избежать образования HCl. Чаще всего это достигается прибавлением других веществ, например нитратов щелочных металлов[4–9] или MnO_2. Для полного подавления выделения хлористого водорода[9] требуется добавить 18% MnO_2. Смесь перхлората аммония с нитратом натрия может быть получена простым смешением тонко измельченных компонентов или реакцией обменного разложения[6] кон-

* Эти представления не соответствуют действительности.—*Прим. ред.*

центрированных растворов $NaClO_4$ и NH_4NO_3 при относительно высокой температуре (140 °С).

В угольных шахтах, разработка которых осложняется присутствием рудничного газа, применение ВВ на основе перхлората калия гораздо безопаснее, чем использование ВВ других типов. В ряде стран, например в Англии, такое взрывчатое вещество является одним из немногих, допускаемых к применению в копях[3].

В качестве компонентов взрывчатых веществ многие авторы рекомендуют различные комбинации перхлоратов и других окислителей. В 1909 г. Жирар[10] опубликовал обзорную статью о ВВ на основе хлоратов и перхлоратов, в которой он описал 258 составов, упоминаемых в литературе с 1785 г., когда Бертоле открыл, что при осторожном нагревании хлората калия до температуры плавления и выше образуется кислород.

Карбонелли[9] в 1910 г. обобщил сведения о применении перхлората аммония в промышленности взрывчатых веществ Европы Алвизи[11] составил краткий исторический очерк, в котором также привел важные экспериментальные данные о перхлоратах, полученных в 1912—1913 гг. Другой обзор, в котором сравнивались различные типы взрывчатых веществ, написан Кастом[12] в 1923 г. и отражает этапы развития данной отрасли промышленности за 50 лет. Говоря о перхлорате аммония, Каст отметил, что эта соль в отличие от NH_4NO_3 характеризуется нормальной, устойчивой детонацией при действии средств инициирования.

В течение первой мировой войны и сразу после нее взрывчатым веществам на основе перхлоратов уделялось большое внимание. Во многих странах были выданы патенты на применение в качестве взрывчатых веществ смесей различных перхлоратов с нитратами и нитропроизводными таких соединений, как толуол, бензол, целлюлоза и т. д., обычно в сочетании с другими горючими органическими веществами[4, 13–27].

В опубликованном Медаром[28] обзоре о применении взрывчатых веществ во французской горнорудной промышленности указывается, что смеси перхлората аммония с другими высокоэффективными ВВ, например с гексогеном (продуктом нитрования уротропина), представляют интерес благодаря прекрасным взрывчатым свойствам. В последнее время во Франции проявляется тенденция к увеличению использования перхлората аммония вместе с различными высокоактивными ВВ, причем уже после второй мировой войны выдано несколько патентов на такие смеси[29, 30].

Кроме ВВ на основе органических нитросоединений для специальных целей, возможно применение перхлоратов в сочетании с другими типами веществ; так, относительно безопасны в обращении смеси ферро- и феррицианидов с перхлоратом калия, кото-

рые легко взрываются при простом поджигании[31]. В смеси с перхлоратом аммония может употребляться кремний или его производные, например ферросилиций, силициды алюминия или щелочноземельных металлов[4, 20, 24, 32, 33]. Взрывчатые вещества на основе перхлората аммония предлагают также изготовлять с добавлением тонко измельченного цинка вместе с различными не восстанавливаемыми цинком горючими органическими веществами, не содержащими азота[7, 34, 35]. Для некоторых составов рекомендуется добавлять немного серы[7, 15, 34].

Небольшие количества ряда других соединений, например примеси, вносимые в процессе производства, или специальные добавки могут заметно влиять на чувствительность к удару ВВ на основе перхлоратов; так, в присутствии следов хлористой меди[36] или от 0,005 до 1% хлората щелочного или щелочноземельного металла сильно уменьшается чувствительность к удару перхлората аммония[37, 38]. Однако следует проявлять большую осторожность, чтобы не превысить предельно допустимую концентрацию хлората[39], в противном случае этот материал становится опасным при хранении и в обращении, по-видимому, в связи с образованием очень нестабильного хлората аммония.

Галлет[40] получил патент на другое средство уменьшения чувствительности к удару ВВ на основе перхлората аммония, предложив вводить в различные составы небольшие количества (не выше 6,6%) флегматизирующего агента, например смесь порошкообразных сахара и бихромата. Еще одной добавкой, уменьшающей чувствительность к удару перхлората аммония[9], является MnO_2, уже упоминавшаяся выше как ингибитор реакции образования хлористого водорода.

Дотриш[5] одним из первых отметил, что плотность ВВ на основе перхлората аммония в значительной степени влияет на его чувствительность к детонации и на взрывное действие. Последнее было изучено в общих чертах Спитальским и Краузе[41]. Они установили, что изменение характера горючих компонентов сильно сказывается на оптимальной плотности заряда, необходимой для обеспечения наибольшего бризантного действия, или дробящего эффекта. Для некоторых смесей максимальная бризантность может быть достигнута без уплотнения заряда, в то время как для других смесей уплотнение необходимо. При невысоких плотностях заряда соотношение органического вещества и окислителя может изменяться в очень широком интервале без заметного влияния на бризантность. Однако при значительных плотностях бризантность уменьшается с увеличением концентрации органического вещества до тех пор, пока не возникнет недостаток кислорода. Это явление гораздо более ясно выражено для хлората натрия, чем для перхлората аммония. Согласно Куку и Гаррису[17] для взрыв-

чатых веществ на основе прехлората аммония допустим недостаток или избыток кислорода от —4 до +6%.

В некоторых случаях оказалось целесообразным дальнейшее усиление стабильности ВВ на основе перхлоратов для уменьшения чувствительности к удару и обеспечения хороших детонационных свойств. Последнее должно было позволить применение этих взрывчатых веществ, например, в качестве разрывных зарядов для снарядов. Такое увеличение стабильности может быть достигнуто уплотнением заряда под большим давлением (не менее 281,2 *am*)[42-44] или при замене органического вещества. Так, малая чувствительность к удару обеспечивается при смешении перхлоратов с 17—18 вес. % парафина[45,46]. Для изменения объемного веса, смачиваемости и способности к затвердеванию ВВ на основе перхлоратов можно в качестве органического вещества, играющего роль горючего (необходимого для поддержания реакции), использовать такие материалы, как древесная мука[4,13,15,20-24,32,47-49], порошкообразная пробка[8, 50], размолотые смеси некоторых растений[51], крахмал[47, 52], сахар[33,53], камеди и смолы[13, 14, 35, 51, 54-56], различные масла и жиры[4, 8, 51, 56], асфальт и вазелин[7], мыла[50]. Изменения плотности заряда, чувствительности, взрывного действия и состава продуктов сгорания[57] можно также достигнуть введением инертных материалов, например пемзы, порошкообразного стекла и инфузорной земли[58], измельченного асбеста[50], хлористого натрия и других солей минеральных кислот[15, 59, 60].

Ряд авторов указывает на возможность использования порошкообразного алюминия во взрычатых веществах на основе перхлоратов[33, 47, 50]. Однако выяснилось, что в некоторых случаях смесь, содержащая металлический алюминий, может оказаться слишком чувствительной к удару или трению. Несмотря на это, в патенте Штринга и Киршенбаума[61] отмечается целесообразность применения порошкообразного алюминия в виде водной дисперсии или пасты для смешения с нитратом и перхлоратом аммония. Содержание аммонийной соли в смеси может достигать 20—43%, остальное—алюминиевая паста с соотношением $Al : H_2O = 1 : 1,4—1,5$. Согласно Киршенбауму, такие смеси совершенно безопасны в обращении и при хранении; в то же время они легко детонируют при применении капсюль-детонатора или детонирующего шнура, причем оказалось, что скорость детонации сырой смеси почти в 3 раза больше, чем скорость детонации соответствующего сухого вещества.

Несколько необычное применение ВВ на основе перхлоратов запатентовано Фрезером с сотр.[62] для производства поверхностных взрывов на большой площади. Первоначально его предполагалось использовать при разминировании полей. На площади, подлежащей разминированию, разбрызгивалась смесь концентри-

рованной хлорной кислоты и органической слабо летучей жидкости, например моноэтилового эфира этиленгликоля. Детонация расплавленной пленки вызывается соответствующим способом (при помощи гранаты) с целью взрыва мин на всей площади поля.

Хотя вЕвропе за последние 50 лет использование перхлоратов для специальных взрывных работ получило всеобщее признание, в США перхлораты нашли лишь очень ограниченное применение. Так, в американской технологической энциклопедии в главе, посвященной общим вопросам взрывчатых веществ, почти совсем не уделяется внимания перхлоратам. Подобное отношение к этим вопросам среди американских специалистов, работающих в промышленности взрывчатых веществ, возможно вызвано тем, что ВВ на основе перхлоратов не были разрешены в США для употребления в рудниках, и лишь немногие предприятия начали осваивать производство перхлоратов, в то время как в Европе, в частности в Швеции, для крупных заводов уже в течение многих лет эти ВВ являются основым видом продукции[3]. Другим фактором, повлиявшим на отсутствие в США интереса к перхлоратам, вероятно, послужили безуспешные попытки части авторов-взрывчатников выяснить разницу между отдельными свойствами хлоратов и перхлоратов[63].

ВЗЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРХЛОРАТОВ

Перхлораты органических соединений, в которых горючее и окислитель входят в состав одной и той же молекулы, в общем гораздо более эффективны по взрывному действию, чем механические смеси, в которых органическое вещество и носитель кислорода находятся в виде отдельныхтвердых фаз. Ряд таких соединений был использован в прошлом для выяснения возможности применения их в качестве ВВ. Так, Мануэлли и Бернардини[64] запатентовали использование в виде взрывчатых веществ перхлоратов бигуанида и гуанидина, а Ринтоул и Бекетт[49, 65] предложили применять в качестве дробящего взрывчатого вещества перхлорат дицианднамида самостоятельно или как компонент смеси. Это соединение, как установлено, обладает такой же взрывной силой, что и тринитротолуол, но не чувствительно к удару. В случае медленного нагревания оно начинает плавиться со слабым разложением при температуре около 200 °С, полностью расплавляется при 300 °С и взрывается при 378 °С; оно относительно растворимо в воде, но менее гигроскопично, чем нитрат калия.

Лунгсгард[50] рекомендовал употреблять в виде взрывчатых веществ перхлораты анилина, фенилендиаминов, бензидина, толуидинов, нафтиламинов, аминобензолов, антипирина, малахи-

тового зеленого, фуксина, метилового фиолетового, пиридина, хинолина и цинхонина. Лунгсгард и Хербст[60] запатентовали применение перхлоратов метиламинов—стабильных соединений, почти не боящихся воздействия влаги, за исключением $[(CH_3)_2NH_2]ClO_4$.

Комплексные соединения аммиака и гидразинов с хлоратами и перхлоратами ряда двухвалентных тяжелых металлов были исследованы Фридериком и Фарвурстом[66] как возможные компоненты инициирующих ВВ, используемых в детонаторах. Установлено, что эти соединения обладают взрывчатыми свойствами, промежуточными между свойствами средств инициирования, например гремучей ртути, и вторичных ВВ, например тетрила (тринитрофенилметилнитроамин). Аналогичные соединения хлоратов расплываются на воздухе и быстро гидролизуются; они более чувствительны к удару, чем соответствующие соединения перхлоратов.

Комплексные координационные соединения гидразинов и хлоратов металлов оказались очень чувствительными к удару и не стабильными, особенно соль меди. Вследствие этого они, по-видимому, слишком опасны для обычного употребления, однако аналогичные производные перхлоратов гораздо менее чувствительны, и в первую очередь кадмиевая соль. Ряд солей тяжелых металлов указанных соединений изучены в сравнении с другими хорошо известными основными и вторичными взрывчатыми веществами. Применявшиеся методы исследования и полученные результаты подробно освещены в упомянутых выше работах[66].

Метилгидразин-перхлорат[47] с небольшим количеством (1—2,5%) горючего материала, например крахмала, предложен как высоко эффективное взрывчатое вещество, обладающее хорошей стабильностью и низкой чувствительностью к удару; к нему можно добавлять до 10% порошка алюминия. Фогль[67] запатентовал взрывчатое вещество, получаемое присоединением к этилендиамин-перхлорату пикриновой кислоты или других полиароматических соединений, содержащих ОН-группы. Такие ВВ, как можно ожидать, обладают высокой скоростью детонации и пригодны в качестве зарядов снарядов, промежуточных детонаторов или взрывателей.

ПЕРХЛОРАТЫ ДЛЯ СНАРЯЖЕНИЯ ВЗЫВАТЕЛЕЙ И В ПИРОТЕХНИИ

Различные типы порошкообразных запалов (взрывателей), горючие составы и подобные им смеси, используемые в зажигательных трубках, сигнальных ракетах и в пиротехнике, в общем должны довольно медленно гореть. Многие из них содержат перхлораты или смеси перхлоратов и нитратов в качестве источника

кислорода, необходимого для поддержания процесса горения. Например, горючий состав для железнодорожных сигнальных ракет может быть приготовлен из перхлората калия, серы, нитрата и углеродистого соединения, взятых в соотношениях, необходимых для достижения заданной скорости горения[68]. Добавляя такие вещества, как соли бария или стронция, можно добиться окрашивания пламени[69], а присутствие небольших количеств хлората калия наряду с перхлоратом облегчает воспламенение[70,71]; однако в смеси, к которой добавлен хлорат, недопустимо присутствие солей аммония.

Другие порошкообразные взрыватели, при действии которых почти или совсем не образуется газообразных продуктов горения, могут содержать тонко измельченный металл, например никель, алюминий или различные сплавы, вместе с окислителем, обычно нитратом или перхлоратом, или со смесью их обоих[70,72].

Применение недетонирующих перхлоратов органических веществ, образующих совместно с солью-окислителем, например перхлоратом калия, горючий состав, запатентовано[73] для употребления в качестве воспламенителя заряда детонатора в капсюлях-детонаторах. Перхлораты органических веществ, в частности перхлораты оксония, анилина и пиридина, не должны содержать способствующих взрыву диазо-, нитро- и азидо-групп.

Составы для бездымных осветительных ракет наряду с перхлоратом аммония в качестве окислителя могут включать некоторые соединения щелочно- или редкоземельных элементов, которые нагреваются до белого каления с помощью горючего, состоящего из шеллака или другого материала[74]. Очень эффективные дымообразующие смеси можно приготовить из сульфаминовой кислоты и окислителя—перхлората калия или аммония[75]. Смесь оптимального состава, состоящая приблизительно из 58% сульфаминовой кислоты и 42% перхлората аммония, дает быструю самораспространяющуюся реакцию, в результате которой происходит обильное дымообразование. В этом случае дым выделяется из продуктов сгорания, т. е. серного ангидрида и хлористого водорода, абсорбирующих влагу воздуха с образованием плотной туманообразной завесы.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ В РАКЕТНОМ ТОПЛИВЕ*

Общие сведения о ракетном топливе. Ракетные топлива вообще представляют собой взрывчатые вещества, процесс разложения которых протекает в режиме невзрывного горения. Однако эти вещества в определенных условиях

* При подготовке перевода книги к печати последовательность изложения материала данного раздела изменена; сведения общего характера, не относящиеся в основном непосредственно к применению перхлоратов, скомпонованы вместе и набраны петитом. — *Прим. ред.*

могут детонировать, хотя для инициирования подобной реакции необходима значительная энергия, обычно в виде сильной ударной волны. Несмотря на это, с ракетным топливом следует обращаться очень осторожно, так как возможно его случайное воспламенение (подробнее см. главу XI). Опасность возникновения детонации заряда после воспламенения можно значительно уменьшить или полностью предотвратить правильным конструированием двигателя ракеты и тщательным выбором компонентов топлива.

Полагают, что впервые ракеты на твердом топливе были созданы в Китае в XIII столетии[76]. В то время ракетным топливом служил черный (дымный) порох, представлявший собой смесь древесного угля, серы и нитрата калия; состав этого пороха со времени его изобретения мало изменился. С открытием во второй половине XIX века принципа горения параллельными слоями черный порох стали прессовать в виде зарядов различного размера и формы в зависимости от типа оружия, в котором он должен был использоваться.

Технология топлива постепенно усовершенствовалась. Для стрелкового оружия и в артиллерии начали применять бездымный порох, а для запуска тяжелых ракет—жидкое топливо. В результате появления во время второй мировой войны большого числа разнообразных типов ракет и реактивных снарядов стали использовать твердое ракетное топливо. В последние годы в связи с созданием ракет и снарядов дальнего действия начали усиленно внедрять смесевые (сложные) твердые топлива[77]. В основном твердые ракетные топлива употребляют для снаряжения стартовых ускорителей, используемых, в частности, для запуска самолетов, базирующихся на авианосцах. Эти ускорители необходимы для облегчения взлета сильно нагруженных самолетов с возможно меньшей взлетно-подсадочной полосы или палубы авианосца. Ракеты со стартовыми ускорителями возможно вскоре найдут применение и в гражданской авиации[78]. В промышленности ракетное топливо используется пока лишь в немногих отраслях.

Ракетный двигатель на твердом топливе является простейшей формой теплового двигателя. Ракетное топливо—источник химической энергии, содержащий горючее и окислитель,—загружается в камеру сгорания перед каждым пуском двигателя. При сгорании топлива развивается значительное давление, и продукты сгорания выбрасываются через сопло, в конце которого они приобретают сверхзвуковую скорость. При этом в реактивном двигателе создается тяга, или движущая сила, достаточная для полета ракеты. Так как ракетный двигатель является реактивным, его энергия измеряется импульсом (произведением тяги на время). При горении топлива в ракетном двигателе он получает импульс, действующий в направлении, противоположном потоку истекающего из камеры газа. Этот импульс, отнесенный к единице массы сгорающего топлива, называется удельным импульсом

$$I_{\text{уд.}} = \frac{Ft}{W}$$

где $I_{\text{уд.}}$—удельный импульс, *сек*;

F—тяга, развиваемая при сгорании W *кг* топлива за t *сек*, *кг·сек/кг*.

На величину удельного импульса оказывают влияние давление в камере сгорания, конструкция сопла и давление окружающей среды. Однако если эти факторы постоянны, удельный импульс может служить мерой при сравнении эффективности различных типов ракетных топлив; следует отметить, что при конструировании ракет дальнего действия важно даже небольшое изменение этих параметров. Удельный импульс изменяется прямо пропорционально корню квадратному из температуры горения (в °К) и обратно пропорционально корню квадратному из молекулярного веса продуктов сгорания. Таким образом, удельный импульс зависит как от вида применяемого горючего, так

и от окислителя. Однако для любого заданного горючего наибольшая удельная тяга, по-видимому, может быть получена при выборе окислителя с низкой теплотой образования, высоким содержанием активного кислорода и малым средним атомным весом элементов, входящих в состав его молекулы.

Для того чтобы окислитель был пригоден в качестве компонента ракетного топлива, он, кроме высокого удельного импульса, должен удовлетворять некоторым другим требованиям. Окислитель должен обладать стабильностью в определенной области изменения температуры, быть устойчивым, инертным и не чувствительным к удару при достаточно высокой температуре (чтобы можно было применять горючее, отвердевающее при температуре вплоть до 93 °С). Однако окислитель должен быстро разлагаться при температуре примерно на 55 °С выше, чем температура пиролиза горючего. Хотя необходимо, чтобы реакция между окислителем и горючим была очень экзотермична, энергия активации должна быть также высока; иначе возможно случайное воспламенение.

Высокая плотность окислителя желательна не только для концентрирования энергии ракетного топлива в возможно меньшем объеме, но и для максимального увеличения объемного соотношения горючего и окислителя. Это необходимо для того, чтобы получить недетонирующий состав* с максимальной энергией без потери текучести, необходимой при создании литого заряда. Кристаллы окислителя должны быть, по возможности, сферическими для обеспечения максимальной текучести неотвержденного ракетного топлива; они должны также смачиваться горючей фазой для достижения хороших физических свойств смесевого топлива. Необходимо, чтобы кристаллы были безводными, не гигроскопичными и не претерпевали фазовых превращений при температурах получения и применения ракетного топлива (в случае, например, нитрата аммония превращение фаз происходит при 32 °С, так что изменение температуры серьезно сказывается на стабильности размеров кристаллов). В идеальном случае ни сам окислитель, ни продукты его разложения не должны вызывать коррозию металлов.

Кроме того, для некоторых целей иногда требуется, чтобы продукты сгорания топлива не содержали образующих следы дыма соединений или коиденсированных паров.

Скорость горения ракетного топлива. Подобно артиллерийскому пороху, ракетное топливо в зависимости от состава может быть очень взрывоопасно. Но при обычном употреблении оно должно спокойно гореть с заданной, относительно небольшой скоростью, которая зависит не только от состава топлива, но и от его температуры, давления в камере сгорания и распределения фазы окислителя (по размерам частиц) в смесевом топливе.

Одна из главных проблем создания заряда твердого топлива заключается в том, чтобы добиться разложения только с заданной скоростью горения. В результате реакции через сопло должны истекать сжатые газы за период времени, необходимый для разгона ракеты; возможность превращения реакции горения в грозящий катастрофой взрыв должна исключаться.

Твердое топливо в ракетном двигателе обычно воспламеняется с помощью пирозапала или другого устройства, при действии которых обеспечивается выделение тепла в количестве, достаточном для воспламенения основного заряда без интенсивного толчка. Топливо необходимо нагреть с поверхности только в такой степени, чтобы мог начаться пиролиз окислителя и горючего, после

---

* По-видимому, невозможно получить детонационноспособную смесь с недетонирующим горючим, пока величина объемного соотношения окислителя и горючего не превышает 2,85, что соответствует объемному отношению твердых частиц к пустотам для сфер, характеризующихся объемно-центрированной решеткой с плотной упаковкой.

чего источником тепла является реакция между газообразными продуктами разложения. Этот процесс теплопередачи определяет сокрость горения топлива, выражаемую обычно в виде линейной скорости, с которой происходит распространение реакции горения в глубь заряда. Такая скорость горения для большинства твердых топлив оказалась равной примерно от 0,25 *см/сек* до нескольких сантиметров в секунду. Скорость горения твердого топлива резко отличается от скорости разложения высокоэффективного взрывчатого вещества при детонации; при этом ударная волна может распространяться со скоростью 600—6000 *м/сек* в зависимости от плотности, физического состояния и других характеристик взрывчатого вещества[76].

Зависимость между скоростью горения топлива, давлением и температурой является важной характеристикой любого ракетного топлива и должна быть учтена при конструировании двигателей и тщательно воспроизводиться в случае последовательных загрузок топлива в камеру сгорания. Для большинства ракетных топлив при давлении в несколько десятков атмосфер эта зависимость может быть выражена эмпирическим уравнением[79]:

$$r = ap_{\text{к}}^{n} \tag{a}$$

где r—линейная скорость горения;
$p_{\text{к}}$—давление в камере сгорания;
a и n—константы топливной смеси.

Массовую скорость горения для отдельного двигателя находят по формуле:

$$m_{\text{г}} = A_{\text{г}}\rho r = A_{\text{г}}\rho a p_{\text{к}}^{n} \tag{b}$$

где $m_{\text{г}}$—массовая скорость горения;
$A_{\text{г}}$—поверхность горения заряда;
ρ—плотность топлива.

Для сопла с постоянной площадью, работающего при давлении, достаточном для создания звуковой скорости газа в горловине (критическом сечении) сопла, имеем:

$$m_{\text{и}} = kA_{\text{кр.с}}p_{\text{к}} \tag{c}$$

где $m_{\text{и}}$—массовая скорость истечения;
$A_{\text{кр.с}}$—площадь критического сечения сопла;
k—коэффициент истечения.

Для стабильной работы двигателя скорость газообразования должна быть равна скорости его истечения через сопло, т. е.

$$m_{\text{г}} = m_{\text{и}} \quad \text{или} \quad A_{\text{г}}\rho a p_{\text{к}}^{n} = kA_{\text{кр. с}}p_{\text{к}}$$

Таким образом, равновесное давление в камере сгорания определяют из уравнения:

$$p_{\text{к}} = \left(\frac{A_{\text{г}}\rho a}{kA_{\text{кр.с}}}\right)^{\frac{1}{1-n}} \tag{d}$$

Константа n должна иметь значение меньше единицы, иначе стабильная работа двигателя невозможна: давление в камере будет повышаться до тех пор, пока не разорвется корпус или не израсходуется все топливо. При любом из-

менении поверхности горения заряда топлива или площади критического сечения сопла будет меняться равновесное давление, пока обе поверхности одновременно не изменятся так, что их отношение станет постоянным Это отношение $A_г/A_{кр\,с}=K$ является важным параметром при конструировании ракетных двигателей

Чем меньше значение n тем менее чувствителен двигатель к небольшим изменениям его размеров, влияющим на константу K, или к случайным изменениям, определяющим константу a, служащую мерой действительной скорости горения топлива Значение n сильно зависит от состава окислителя и для некоторых окислителей так велико, что регулировать давление в камере затруднительно или невозможно Перхлорат аммония самостоятельно (или в сочетании с перхлоратом калия) может применяться в смеси с рядом горючих для получения ракетного топлива, характеризующегося величиной n ниже 0,8, горящего с постоянной скоростью 0,5 –2 5 *см/сек* при любом рабочем давлении, которое может изменяться от 14 до 140 *ат*

Одним из методов изменения значения константы K является увеличение поверхности горения заряда $A_г$ за счет придания ему специальной конфигурации, например применения полых или перфорированных зарядов различной формы с постоянной или изменяющейся поверхностью горения в зависимости от степени развития реакции[77, 80]

Конфигурация зарядов влияет также на стабильность горения смесевого топлива[81] Если окислителем служит перхлорат аммония, а связующим—термореактивное (затвердевающее при нагревании) горючее, наиболее стабильное горение достигается при использовании стержня, горящего с торца, несколько хуже действует трубчатая шашка, в случае же шашки с звездообразным перфорированным каналом горение протекает особенно неравномерно Таким образом, изменение конфигурации заряда для увеличения тяги может сильно ухудшить стабильность горения

Нежелательное изменение величины поверхности горения, что объясняется, например горением заряда снаружи, можно уменьшить соответствующим покрытием (обшивкой) камеры, а также скреплением заряда непосредственно со стенками корпуса или камеры сгорания Возможное растрескивание зарядов вследствие термического расширения предотвращается либо приданием заряду определенной эластичности либо сведением до минимума концентрации напряжений

Недавно было введено в употребление понятие «критический диаметр», это, вероятно, позволит ограничить размеры зарядов в любом составе до определенных пределов, при соблюдении которых наблюдается нормальное (без детонации) горение топлива[82] Для топлива на основе нитрата аммония необходимость такого ограничения размеров зарядов подтвердилась[83], условия, в которых возможна детонация других составов (при большой массе топлива) еще изучаются[84] Однако испытание двигателя тяжелой ракеты с запасом твердого топлива 10 *т* прошло успешно[85]

Процесс горения, происходящий на поверхности смесевого ракетного топлива, весьма сложен и поэтому не поддается точному математическому описанию Вся поверхность горючей фазы усеяна крошечными островками окислителя Горючее и окислитель пиролизуются под влиянием тепла, которое передается из расположенной под ними зоны горения Каждая подвергшаяся воздействию тепла частица окислителя выделяет маленькую струйку обогащенного кислородом газа, который реагирует с близлежащими продуктами пиролиза горючего, поскольку они смешаны в конусообразной реакционной зоне Упрощенная схема процесса горения твердого ракетного топлива представлена на рис 13 Образующееся при этом пламя по форме до некоторой степени подобно пламени над решеткой горелки Микера не отличается быстротой возникновения роста, уменьшения и исчезновения отдельных струек по мере того, как подвергаются воздействию и расходуются частицы окислителя

Наиболее серьезная попытка проанализировать процесс горения топлива была предпринята Саммерфилдом с сотр [86], которые с помощью упрощающих предположений получили следующее выражение

$$\frac{1}{r} = \frac{a}{p_к} + \frac{b}{p_к^{1/3}} \quad \text{или} \quad \frac{p_к}{r} = a + bp_к^{2/3} \qquad \text{(е)}$$

Графическая зависимость $p_к/r$ от $p_к^{2/3}$ близка к прямой линии Проекции точек кривой на ось $p_к/r$ дают величины a, значения константы b определяются наклоном кривой Имеются существенные доказательства того, что график лучше выражает рассматриваемую зависимость, чем эмпирическое экспоненциальное уравнение (а), даже если при этом намеренно пренебрегают некоторыми факторами, например теплопередачей путем излучения

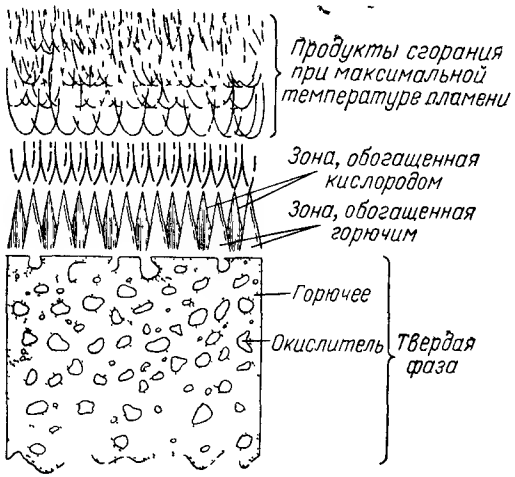


Рис 13 Упрощенная схема процесса горения твердого ракетного топлива

На основе изучения процесса горения можно сделать вывод, что на скорость горения оказывают влияние размеры частиц окислителя и любые добавки, ускоряющие пиролиз компонентов топлива, т е его состав Оба эти фактора учитываются при создании и усовершенствовании в производстве специальных ракетных топлив В общем, чем меньше частицы окислителя тем быстрее происходит горение Поэтому иногда можно приготовить ряд составов с различными скоростями горения простым изменением размеров частиц окислителя[79] Это позволяет также компенсировать влияние небольших случайных изменений качества последовательных партий компонентов без нарушения химического состава и таким образом повлиять на другие свойства например удельный импульс, изменения которых могут быть еще менее допустимы чем колебания скорости горения

На более ранних стадиях разработки ракетного двигателя, обладающего высокими тактико техническими характеристиками, одной из наиболее серьезных проблем была защита корпуса от воздействия высокой температуры пламени топлива Корпус должен изготовляться либо достаточно толстостенным,

чтобы он мог действовать как поглотитель тепла, либо быть изолированным для сохранения прочности и предотвращения разрушения. Однако корпус необходимой толщины, очевидно, может служить поглотителем тепла лишь при очень непродолжительной работе двигателя; при этом вес и объем корпуса не должны изменяться в случае формования топлива в виде трубчатой шашки, которая горит только изнутри; тогда корпус оказывается защищенным с помощью самого топлива в течение всего периода горения. Для того чтобы двигатель с зарядом, прикрепленным к стенкам корпуса, мог противостоять изменениям температуры при перевозке, хранении и употреблении, коэффициенты термического расширения корпуса и топлива должны быть почти одинаковы или топливо должно под действием температуры выше 93 °С сохранять прочность при сжатии.

Применение в качестве горючего пластифицированных каучуков практически обеспечило решение указанной проблемы. В настоящее время продолжаются работы по усовершенствованию этого типа горючего, особенно важного для снаряжения двигателей тяжелых ракет и космических кораблей.

На основе перхлоратов производят главным образом твердые ракетные топлива, используемые для снаряжения ракет и управляемых снарядов, буровых установок в нефтяной промышленности и для других целей. Однако возможно применение перхлоратов не только как компонентов твердого топлива. Так, Ханнум[87] запатентовал употребление в камерах сгорания газовых турбин жидкого ракетного топлива, состоящего из суспензии тонко измельченного перхлората аммония в нитрометане (53,5% NH_4ClO_4 и 46,5% CH_3NO_2). Зальцман[88] поставил вопрос о нагнетании газообразных продуктов сгорания твердого перхлоратного топлива в ракеты с жидкостным двигателем. Он привел данные, характеризующие теоретическую температуру пламени и состав этих продуктов.

В настоящее время в производстве ракетных топлив расходуется больше перхлоратов, чем во всех остальных отраслях промышленности, при этом потребление перхлоратов с каждым годом возрастает. В большинстве случаев применяется аммонийная соль, которая по своим свойствам приближается к идеальному твердому окислителю. Основными конкурентами перхлоратов являются нитраты, используемые главным образом в виде сложных эфиров (нитроцеллюлоза и нитроглицерин), и в несколько меньших количествах—в виде нитрата аммония.

Перхлораты обычно употребляют в смесевом твердом топливе в качестве единственного или главного окислителя, распределенного в основной массе горючего. Однако возможно использование их вместо нитратов в гомогенном твердом топливе или бездымных (коллоидальных) порохах в виде дополнительного окислителя, не отделенного от горючего. Для смесевого топлива с перхлоратами калия и аммония в качестве окислителей удельные импульсы[79, 80] на уровне моря соответственно равны 165—210 и 175—240 *сек*, в то время как для черного пороха при прочих рав-

ных условиях $I_{уд.}$=50—140 *сек.* Так как удельный импульс зависит от таких факторов, как температура пламени, молекулярные веса и удельные теплоемкости компонентов, то энергетические возможности химического ракетного топлива ограничены. Максимальный удельный импульс, который может быть достигнут при прямой химической реакции[89], по-видимому, составляет не более 300 *сек.* Значения импульса, равные ~250 *сек*, вероятно, получают довольно редко, однако по данным Уорренса[76] при применении перхлората лития[82], возможно, будут достигнуты величины, превышающие 250 *сек.*

Смесевые составы на основе перхлората калия обычно имеют относительно высокую скорость горения и высокую температуру пламени, но образуют густой дым; составы на основе перхлората аммония характеризуются меньшими скоростью горения и температурой пламени, но весьма мало дымят. По сравнению с составами, содержащими в качестве окислителя NH_4NO_3, аммоний-перхлоратные составы заметно дымят в более широком интервале температур и влажности и коррозионное действие продуктов сгорания NH_4ClO_4 выражено значительно сильнее. Зато по теплоте сгорания и плотности перхлорат аммония превосходит NH_4NO_3. Характеристики перхлората и нитрата аммония как окислителей твердого ракетного топлива приведены в табл. 30.

Таблица 30

Характеристики NH_4ClO_4 и NH_4NO_3 как окислителей твердого ракетного топлива

Характеристика	Окислители	
	NH_4ClO_4	NH_4NO_3
Молекулярный вес	117,5	80,05
Средний молекулярный вес продуктов сгорания*	24,5	21,8
Плотность, *г/см*^{3}	1,95	1,725
Содержание активного кислорода, вес. %	34	20
Температура плавления, °С	450 (разл.)	169
Теплота образования, *ккал/мол*	—69,42	—87,9
Удельная тяга (достижимая) при работе на углеводородном горючем**, *кг·сек/кг*	250	210

* При полном сгорании с образованием газообразных H_2O, CO, N_2 и HCl.

** Вычисленный максимум с $(C_2H_2)_n$ в качестве горючего, сгорающего при избыточном давлении 70 *ат* и расширяющегося до 1 *ат*.

Из табл. 30 видно, что разница между значениями достижимой удельной тяги при однотипном горючем объясняется более высоким содержанием в перхлорате аммония активного кислорода.

Состав ракетного топлива. В обычном смесевом твердом топливе на основе перхлората аммония содержится ~75% NH_4ClO_4, 20% горючего (например, смолоподобного связующего) и ~5% добавок, предназначенных для обеспечения требуемого изменения физических свойств, стабильности во время хранения или характеристик горения.

В первых успешно примененных составах ракетного топлива, заряд которого непосредственно скреплен со стенками корпуса, окислителями служили перхлораты аммония и калия, а горючим — тиокаучук; эти составы все еще являются одними из наиболее распространенных. Кроме тиокаучука, в качестве горючего в смеси с перхлоратом аммония употребляются углеводородные каучуки, полиэфиры, полиуретаны, эпоксидные смолы и поливинилхлоридные пасты (пластизоли). Для всех этих соединений, за исключением паст, жидкий мономер или форполимер подвергают отверждению с помощью реакций конденсации или полимеризации; при этом образуется эластомерная матрица (горючая связка), окружающая частицы окислителя. В случае пластизоля горючее отверждается при набухании или желатинизации тонко измельченной смолы с пластификатором при повышенной температуре.

Конечно, данные о многих составах по вполне понятным причинам не опубликованы; все же в периодической литературе, некоторых недавно напечатанных учебниках по ракетам и ракетному топливу[76, 79, 80, 90] и в ряде последних патентов имеются сведения о составе и методах получения топлив на основе перхлоратов. Например, согласно Парсонсу[91], топливо состоит из перхлората калия (50—90%) в сочетании с горючим, представляющим собой смесь асфальта и нефтяного масла; последнее добавляют для достижения термореактивности и термопластичности, необходимых заряду при отливке и скреплении со стенками.

В случае применения перхлората аммония в сочетании с типовым горючим часть перхлората можно заменить на тринитротолуол или другое нитросоединение, например тетранитропентаэритрит или тринитроциклогексиламин[92], для увеличения скорости горения. Заерингер[93] приводит некоторые расчетные данные об удельном импульсе перхлоратного топлива, в котором горючим служит стирол, полиуретан или полибутадиенакриловая кислота в смеси с порошкообразным алюминием. В качестве горючего предложены также различные типы синтетических полимеров. Так, Гирш и сотр.[94] рекомендовали полимер на основе себацинового эфира глицерина, модифицированный жирными кислотами или полиамидами, например продуктами полимеризации этилендиамина с линолевой (линоленовой) кислотой. Некоторые перхлораты органических веществ, такие, как перхлораты целлюлозы,

вероятно, смогут употребляться в качестве окислителей в ракетном топливе[95].

Мэйк[96] получил патент на добавление 1—4 вес. % катализатора, состоящего из смеси окиси хрома (III) и окислов других металлов (ZnO, Fe_3O_4, SnO_2, TiO_2, Al_2O_3 или CuO). Такие добавки, по-видимому, должны увеличить скорость горения топлива на основе перхлората аммония для приближения его по свойствам к другим типам быстрогорящего бездымного ракетного пороха, например на основе нитрата целлюлозы, без увеличения чувствительности к удару.

Большинству составов ракетного топлива не хватает кислорода, тогда как продуктами сгорания обычно являются газы с низким молекулярным весом, зависящим от состава смеси. Таким образом, в случае типового топлива газовая смесь состоит из CO, H_2, CO_2, H_2O и N_2. Однако вследствие высокой температуры реакции они могут далее диссоциировать на простые молекулы или даже атомы[90].

Получение ракетного топлива. Процесс получения различных составов смесевого ракетного топлива обычно проводят по общей схеме (рис. 14, стр. 168), которая лишь в некоторых деталях изменяется для отдельных составов.

Перхлораты, применяемые в качестве окислителей, должны иметь размер частиц от ~0,0185 *мм* до нескольких микронов. В промышленном масштабе вырабатывают перхлораты с размерами частиц более 0,074 *мм*.

Скорость горения различных партий ракетного топлива регулируют, добиваясь приготовления окислителя с постоянным гранулометрическим составом. Вследствие неточности измерения размеров частиц, особенно частиц, не задерживаемых ситом, преобладает эмпирическое регулирование, зависящее от степени однородности исходного материала, постоянства скорости подачи его на мельницу, точности регулирования скорости помола и установки критического зазора между мелющими поверхностями. Величина частиц окислителя может быть проверена с помощью ситового анализа при размере частиц более 44 *мк* и путем седиментационного анализа (например, по микромерографу Шарплеса) при размере частиц менее 100 *мк*; однако окончательно о степени приготовления окислителя судят по скорости горения топлива.

Регулирование размера частиц с помощью помола может быть дополнено просеиванием размолотого перхлората и воздушной классификацией просеянного вещества для приготовления фракций более близких по размерам частиц; последние можно соединить в различных соотношениях для получения продукта, характеризуемого более или менее постоянным гранулометрическим составом.

Для большинства типов ракетного топлива наличие небольших количеств влаги в перхлоратах не оказывает вредного влияния. Однако если перхлораты употребляются с чувствительными к влаге соединениями, например с изоцианатами, то бывает необходимо дополнительное высушивание. Эту операцию следует проводить после выгрузки продукта из мельницы для удаления поглощенной во время помола влаги.

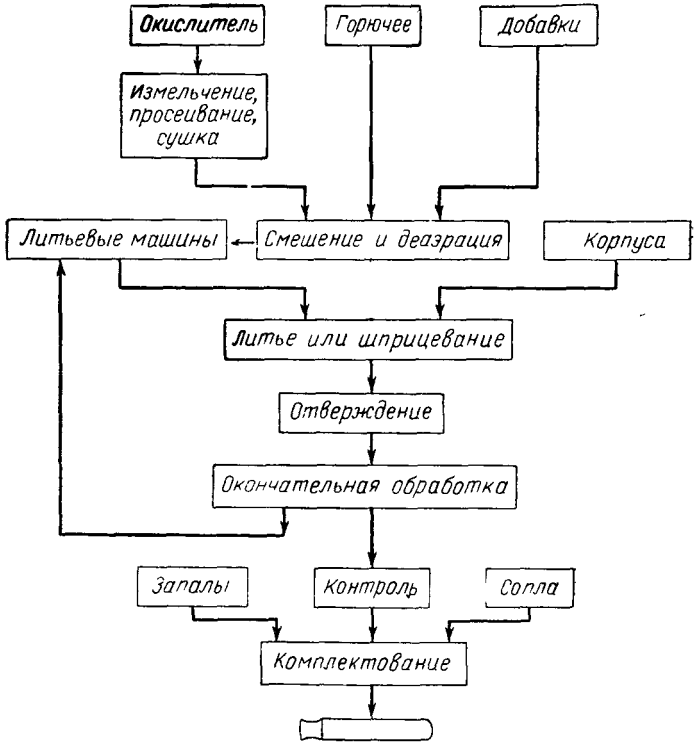


Рис. 14. Получение и загрузка топлива, скрепленного со стенками корпуса ракеты.

Данный процесс характерен скорее для производства ракетного топлива вообще, чем для топлива на основе перхлоратов. Однако не следует пренебрегать некоторыми соображениями о мерах безопасности во время работы. Хотя смесевое топливо можно отнести к взрывчатым веществам, главную опасность представляет огонь. Применимость ракетного топлива определяется быстротой его горения и высокой температурой пламени, что следует постоянно учитывать при обращении с топливом. Скорость

горения отвержденного и неотвержденного топлива по существу одинакова; наличие оболочки увеличивает скорость горения, и случайное воспламенение в замкнутом сосуде неизбежно приводит к взрыву и разрушению емкости.

Составы ракетного топлива обладают очень малой чувствительностью к удару и обычно с трудом воспламеняются при трении или сотрясении, если топливо не находится в замкнутом пространстве. Однако при нахождении в щелевых контурах, таких, как винтовые резьбы, топливо воспламеняется особенно легко. Поэтому любая механическая обработка топлива или работа вблизи него должны осуществляться с помощью приборов дистанционного управления. К числу таких операций относятся смешение компонентов топлива, зачистка отвержденного топлива и сборка или разборка снаряженного двигателя.

Ракетное топливо на основе перхлората лития. В периодической и другой литературе уделяется значительное внимание возможному применению перхлората лития в качестве ракетного топлива. Его главное преимущество по сравнению с перхлоратом аммония—весьма высокая плотность в сочетании с более высоким содержанием кислорода. Перхлорат лития может быть источником почти вдвое большего количества активного кислорода на единицу веса; при расчете на равные объемы твердых солей количество активного кислорода в 2,2 раза выше по сравнению с NH_4ClO_4. Перхлорат лития также более стабилен, и его температура воспламенения, по-видимому, выше температуры воспламенения перхлората аммония. Однако в свою очередь перхлорат лития характеризуется рядом недостатков. Например, некоторые его продукты сгорания—твердые вещества с относительно высоким молекулярным весом (по сравнению с H_2, N_2, NH_3, H_2O и т. д.), так что нельзя ожидать существенного увеличения удельного импульса; в то же время будет выделяться значительное количество дыма.

Заерингер[82] установил, что в случае применения $LiClO_4$ в твердом топливе удельный импульс может достигать 250—270 *сек*, а для приближения к $I_{уд.}$=300 *сек* потребуется осуществить коренные изменения, например в области избирательного окисления.

Другим недостатком перхлората лития является его гигроскопичность: при комнатной температуре он образует тригидрат (см. главу 11). Однако с безводным перхлоратом лития, возможно, не труднее обращаться, чем с нитратом аммония, обработка которого в условиях малой влажности уже освоена. Поэтому, если перхлорат лития станет более доступным, то вскоре возрастет интерес к этому химикату как возможному компоненту ракетного топлива[97, 98].

Будущее твердого ракетного топлива. Несмотря на то что конструкторы ракет встретились с рядом трудностей, Заерингер[82] предсказывает, что к 1970 г. все сухопутные ракеты должны работать на твердом топливе. Стартовые двигатели многих типов космических кораблей и тормозных ракет для входа в плотные слои атмосферы, возможно, также будут снаряжены твердым топливом; последнее может быть гомогенным или смесевым, но в настоящее время, вероятно, предпочитают смесевое топливо с перхлоратом аммония в качестве окислителя.

С помощью специальных методов осторожным смешением перхлората аммония с различными типами каучуков, пластическим или термореактивным горючим в качестве связующего, можно приготовить литые или прессованные заряды ракетного топлива почти любого заданного размера или формы. В действительности успешное развитие в последнее время технологии твердого топлива, по-видимому, в значительной степени связано с механизацией производства и обработки топливных зарядов и регулированием поверхности их горения. Однако вследствие быстрого роста ракетной промышленности и увеличения размеров зарядов твердого топлива в связи с исследованиями космического пространства многие из принятых условий, вероятно, еще имеют более или менее эмпирический характер. Стандартизация технологии производства на строго научной основе во многих случаях еще не доведена до конца и для ее осуществления необходимо время, в частности ввиду того, что большинство работ в этой области не опубликовано.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Carlson, англ. пат. 10352, 3/VII 1897 г.
2. O. Carloson, шведск. пат. 8487, 27/XI 1897 г.
3. Arms and Explosives, **22**, 145 (1914).
4. O. Carlson, E. Otterdahl, пат. США 1277043, 27/VIII 1918 г.
5. M. Dautriche, Mét. poudres salpetres, **14**, 192, 206 (1909).
6. Imperial Chemical Industries Ltd. and J. Alexander, англ. пат. 297375, 30/VI 1927 г.
7. Palmer-Perchlorate Powder Co., англ. пат. 2169, 6/III 1919 г.
8. Soc. d'Electrochimie, фр. пат. 458547, 8/VIII 1912 г.
9. E. Carbonelli, Ind. chim., **10**, 209, 225, 245 (1910).
10. C. Girard, Mon. sci., **23** (4), 217 (1909).
11. U. Alvisi, Rass. min. met. chim., **37**, 213, 243, 276, 299 (1913).
12. H. Kast, Z. angew. Chem., **36**, 72 (1923).
13. H. Bostaph, пат. США 1038275, 10/IX 1912 г.
14. O. Carlson, пат. США 1122072, 22/XII 1915 г.
15. R. Cook, пат. США 1440767, 2/I 1923 г.
16. R. Cook, пат. США 1440768, 2/I 1923 г.
17. R. Cook, E. Harris, пат. США 1357764, 2/XI 1921 г.
18. A. Marin, пат. США 1297213, 11/III 1919 г.
19. S. Nauckoff, шведск. пат. 30408, 26/XI 1909 г.
20. E. Pronk, E. Bowen, англ. пат. 10865, 13/III 1919 г.

21. O. Silberrad, англ. пат. 13442, 6/VI 1911 г.
22. O. Silberrad, англ. пат. 13443, 6/VI 1911 г.
23. O. Silberrad, пат. США 1040793—1040794, 8/X 1912 г.
24. Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, англ. пат. 17583, 16/XII 1915 г.
25. L. Thomas, фр. пат. 359562, 17/XI 1905 г.
26. A. Verge, англ. пат. 17205, 26/VII 1913 г.
27. A. Voigt, англ. пат. 1712, 23/I 1913 г.
28. L. Médard, Mét. poudres, **32**, 209 (1950).
29. État Français (Ministre des Forces Armées), фр. пат. 971644, 19/I 1951 г.
30. État Français (Secrétaire, Production industrielle), фр. пат. 980021, 7/V 1951 г.
31. Roburitfabrik Witten a. d. Ruhr, Ltd., герм. пат. 177687, 12/IV 1905 г.
32. O. Carlson, дат. пат. 22200, 18/VI 1917 г.
33. C. Davis (to E. I. du Pont de Nemours and Co.), пат. США 2190703, 20/II 1940 г.
34. Palmer-Perchlorate Powder Co., анг. пат. 2172, 6/III 1919 г.
35. Perchlorate Safety Explosives, Ltd., англ. пат. 14866, 19/X 1916 г.
36. Castroper Sicherheitsprengstoff-Akt.-Ges., герм. пат. 183355, 27/X 1905 г.
37. Aktiebolaget Carlit, англ. пат. 112417, 21/VIII 1917 г.
38. O. Carlson, канад. пат. 186277, 27/VIII 1918 г.
39. O. Carlson (to Aktiebolaget Carlit), пат. США 1327985, 13/I 1920 г.
40. C. Hallet, англ. пат. 530818, 20/XII 1940 г.
41. E. Spitalsky, E. Krause, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw., **20**, 103 (1925).
42. O. Carlson, кан. пат. 181965, 5/II 1918 г.
43. O. Carlson, дат. пат. 22410, 3/IX 1917 г.
44. Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, англ. пат. 17584, 16/XII 1915 г.
45. F. Johnson, англ. пат. 125128, 2/VI 1916 г.
46. Perchlorate Safety Explosives, Ltd. and H. Harris, англ. пат. 14932, 20/III 1919 г.
47. F. Frutiger, швейц. пат. 306061, 1/VI 1955 г.
48. E. Lorenzini, англ. пат. 535971, 29/IV 1941 г.
49. R. Rintoul, E. Beckett and Novel's Explosives Co., англ. пат. 14706, 20/III 1919 г.
50. L. Byers (to Molex Explosives, Ltd.), пат. США 2162910, 20/IV 1939 г.
51. C. Luis, англ. пат. 296794, 9/III 1927 г.
52. K Yoshihara (to Imperial Chemical Industries, Ltd.), япон. пат. 4348, 24/VI 1955 г.
53. A. Garcia, пат. США 2215608, 24/IX 1941 г.
54. American Cyanamid Co., англ. пат. 513633, 18/X 1939 г.
55. D. Davidson (to Imperial Chemical Industries, Ltd.), пат США 2768073, 23/X 1956 г.
56. G. Grobet, англ. пат. 1573, 20/I 1906 г.
57. A. Scott, англ. пат. 397203, 24/VIII 1933 г.
58. G. Jaubert, англ. пат. 1256, 23/I 1907 г.
59. C. Lundsgaard, англ. пат. 163946, 3/IX 1920 г.
60. C. Lundsgaard, K. Herbst, англ. пат. 168333, 27/VIII 1921 г.
61. A. Streng, A. Kirshenbaum (to Reynolds Metal Co.), пат. США 2836484, 27/V 1958 г.
62. J. Frazer, J. Perry, W. Johnson, пат. США 2504119, 18/IV 1950 г.
63. U. Alvisi, Rass. min. met. chim., **51**, 21, 43, 73, 88 (1920).
64. C. Manuelli, L. Bernardini, англ. пат. 155627, 17/VI 1917 г.
65. W. Rintoul, E. Beckett, пат. США 1298793, 1/IV 1919 г.
66. W. Friederich, P. Vervoorst, Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw., **21**, 49, 65, 84, 103, 123, 143 (1926).

67. W. Vogl (to Ralph E. Svoboda), пат. США 2406573. 27/VIII 1946 г.
68. L. Ross, пат. США 1025883, 7/V 1912 г.
69. R. Hall (to Brock's Crystal Palace Fireworks, Ltd.), пат. США 2841481, 1/VIII 1958 г.
70. D. Hart, пат. США 2696429, 7/XII 1954 г.
71. L. Ross (to Central Railway Signal Co.), пат. США 1094596, 28/IV 1914г.
72 J. Fraser, O. Bennett, (to Catalyst Research Corp.), пат. США 2440579, 27/IV 1947 г.
73. J. Piccard (to Hercules Powder Co.), пат. США 1964077, 26/VI 1934 г.
74. H. Clauser, R. Long (to Kilgore, Inc.), пат. США 2651567, 8/IX 1953 г.
75. S. Magram (to Government of the United States; Army), пат. США 2842502 8/VIII 1958 г.
76. F. Warren, «Rocket Propellants», New York, Reinhold Publishing Corp., 1958.
77. A. Zaehringer, Aviation Age, № 8, 50 (1956).
78. G. Rice, Missiles and Rockets, II, № 8, 80 (1957).
79. G. Sutton, «Rocket Propulsion Elements», 2nd ed., New York, John Wiley and Sons, Inc., 1956.
80. A. Zaehringer, «Solid Propellant Rockets», 2nd Stage, Wyandotte, Michigan, American Rocket Co., 1958.
81. L. Green, Jet Propulsion, **28**, 483 (1958).
82. A. Zaehringer, Missiles and Rockets, **4**, № 6, 28 (1958).
83. A. Zeahringer, Missiles and Rockets, 4, № 15, 33 (1958).
84. J. Baar, Missiles and Rockets, **5**, № 25, 23 (1959).
85. M. Yaffee, Aviation Week, **68**, 31 (1958).
86. M. Summerfield, G. Sutherland, M. Webb, H. Tarack, K. Hall, «Berning Mechanism of Ammonium Perchlorate Propellant», American Rocket Society Preprint. 737, Nov., 1958.
87. J. Hannum (to Borg-Warner Corp.), пат. США 2721792, 25/X 1955 г
88. J. Salzman, Astronautics, **3**, No. 10, 30, 78 (1958).
89. J. Grey, Astronautics, **3**, № 3, 29, 83 (1958).
90. R. Wimpress, «Internal Ballistics of Solid-Fuel Rockets», New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1950.
91. J. Parsons (to Aerojet Engineering Corp.), пат. США 2563265, 7/VIII 1951 г.
92. J. Parsons (to Aerojet Engineering Corp.), пат. США 2783138, 26/II 1957 г.
93. A. Zaehringer, Missiles and Rockets, **4**, № 21, 42 (1958).
94. R. Hirsch, C. Miller, A. Bellin (to Aerojet-General Corp.), пат. США 2780996, 12/II 1957 г.
95. A. Zaehringer, Missiles and Rockets, **4**, № 5, 27 (1958).
96. H. Mace (to Aerojet-General Corp.), пат. США 2740702, 3/IV 1956 г.
97. Missiles and Rockets, **2**, № 11, 120 (1957).
98. Chem. Eng. News, **36**, № 51, 11 (1958).

Глава IX

РАЗЛИЧНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТОВ

Помимо основного применения перхлоратов как компонентов взрывчатых веществ и ракетного топлива (см. главу VIII) и использования хлорной кислоты и ее солей в аналитической химии (см. главу VII), имеется ряд других важных и разнообразных областей их применения, заслуживающих рассмотрения. Так, хлорная кислота может быть использована как катализатор реакции этерификации, в частности при ацетилировании целлюлозы. Она применяется в некоторых процессах гальваностегии и для электрополировки, например при окончательной отделке алюминия[1].

Соли бария и магния сильно гигроскопичны и потому являются прекрасными осушителями[2].

Употребление перхлоратов в ряде других областей (в фотографии, медицине или химической промышленности) разработано или предложено в последние годы[1, 3]. В данной главе приведена характеристика наиболее важных областей использования хлорной кислоты и перхлоратов.

ПЕРХЛОРАТЫ КАК ОСУШИТЕЛИ

Смит[2] собрал необходимые данные о свойствах перхлоратов и их применении для осушки газов. Он сравнивал перхлорат магния с другими осушителями по следующим показателям: 1) осушительной способности; 2) емкости агента сушки; 3) скорости сушки; 4) оптимальной температуре сушки; 5) оптимальному режиму регенерации.

Бауер[4] более подробно изучил свойства промышленных осушителей и предложил их классификацию по типам. Он исследовал сушку влажного воздуха твердыми реагентами при 30 °С. Результаты его опытов приведены ниже (осушители расположены в порядке увеличения эффективности действия; цифры в скоб-

ках—данные, полученные Бауером при последующих исследованиях):

	Остаточное содержание влаги в отходящем воздухе, *мг* H_2O/*л*
$CuSO_4$ (безводный)	2,8
$CaCl_2$ (гранулированный)	1,5
$Ba(ClO_4)_2$	0,82
NaOH (палочки)	0,8
$CaCl_2$ (гранулированный и обезвоженный)	0,36
$Mg(ClO_4)_2$ (смесь гидратов, эквивалентная тригидрату)	0,031
Силикагель	0,03 (0,006)
KOH (палочки)	0,014
Al_2O_3	0,005 (0,001)
CaO	0,003
$Mg(ClO_4)_2$	0,002
BaO	0,00065

Вильсон[5] составил таблицу, иллюстрирующую зависимость влажности от температуры для серной кислоты, также применяемой в качестве осушителя. Вильсон с сотр.[6] приводят данные о равновесном содержании влаги во многих обычно употребляемых веществах при различной влажности воздуха и комнатной температуре. Парциальное давление паров воды над смесью гексагидрата перхлората магния со следующим по порядку более бедным водой гидратом[7] оказалось так мало, что смесь при стоянии в эксикаторе над пятиокисью фосфора постепенно (в течение 120 суток) приходит в состояние равновесия, причем количество воды, содержавшейся в исходном гексагидрате, уменьшается вдвое. Исходя из этого, предположили, что образовался тригидрат; однако ни один из гидратов не может иметь определенного давления паров при заданной температуре (на основании числа степеней свободы, определяемых правилом фаз). Кроме того, следует отметить, что и другие авторы не смогли подтвердить присутствие тригидрата, исходя из давления паров и рентгеноструктурного анализа. Уиллард и Смит[7] впервые разработали методы синтеза безводного перхлората магния, а исследованием его гидратов занимались Смит, Рис и Харди. Промышленный метод производства дигидрата и безводного перхлората магния, используемых как осушители, описан Смитом и Рисом[8].

Безводный перхлорат магния (ангидрон) при 150 °С способен обезвоживать гексагидрат вплоть до состава дигидрата. Силикагель при 125 °С практически не является осушителем; парциальное давление паров воды в равновесии с окисью алюминия («гидрало») слишком велико, вследствие чего невозможно обезвоживание гидратированного перхлората магния ниже состава тетрагидрата[9]. При температуре выше 150 °С нецелесообразно применение

в качестве осушителя пятиокиси фосфора вследствие роста давления паров метафосфорной кислоты. Однако в этом случае можно употреблять окись бария[10].

Количество абсорбированной воды, которое способен поглотить осушитель (его емкость), измеряется количеством воды взаимодействующим с реагентом заданного веса; эффективность агента сушки пропорциональна выделившейся теплоте реакции. В свою очередь тепловой эффект эквивалентен затрате энергии необходимой для регенерации осушителя, что следует из уравнения обратимой реакции:

$$Mg(ClO_4)_2 + 6H_2O \rightleftarrows Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O + 32\,708\ кал$$

Однако в действительности эта реакция протекает ступенчато: вначале образуется дигидрат и выделяется 13 509 *кал*, затем — тетрагидрат, причем выделяется еще 11 215 *кал* (т. е. всего 24 724 *кал*); при последующей гидратации до гексагидрата[4] выделяется дополнительно 7984 *кал*. Максимальная величина эффективности обезвоживания определяется давлением паров над смесью образующихся гидратов, в то время как конечное значение характеризует смесь тетра- и гексагидратов перхлората магния. Копеленд и Брегг[11] измерили давление паров, соответствующее смесям гидратов $Mg(ClO_4)_2$, при 23 °С:

	Давление паров *мм рт. ст.*
$Mg(ClO_4)_2$—$Mg(ClO_4)_2\ 2H_2O$	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$ (верхний предел)
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$—$Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$(8{,}15 \pm 0{,}54)\ 10^{-3}$
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$—$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(20{,}9 \pm 1{,}1)\ 10^{-3}$
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$—насыщенный раствор	$81 \cdot 10^{-3}$

Однако в литературе нет достаточно полных данных о сравнительном изучении давления паров над смесью гидратов перхлората магния при различных температурах, хотя эти сведения, повидимому, особенно важны при использовании таких смесей в качестве осушителей. В прошлом подобное положение объяснялось тем, что вследствие небольшого давления паров большинство исследователей не интересовалось абсолютными значениями давления. В некоторых случаях это могло быть вызвано незнанием правила фаз и его роли при выяснении условий равновесия в гетерогенных системах смесей гидратов, подобных описанным выше.

Безводный перхлорат магния может абсорбировать влагу в количествах вплоть до 60% от его собственного веса[12], т. е. во много раз больше, чем пятиокись фосфора. Он значительно лучше ее и по своим физическим свойствам: не становится клейким и не растекается при применении, уменьшается в объеме при абсорбировании влаги[7]. В противоположность кислым осушителям,

например серной кислоте или фосфорному ангидриду, является нейтральной солью, которая может быть неоднократно регенерирована и реактивирована. Однако гексагидрат можно регенерировать только при температуре выше 204,4 °С в высоком вакууме; иначе соль расплавляется. В связи с указанными трудностями при регенерации, а также вследствие высокой стоимости ангидрон обычно применяют главным образом для лабораторных целей (см. главу VII). В промышленности ангидрон в основном употребляется при окончательной осушке газа, для удаления малых количеств влаги, остающихся после обработки другими, более дешевыми, но менее эффективными осушителями[2, 13]. Так, при получении кислорода фракционированной перегонкой жидкого воздуха необходимо практически полное его обезвоживание с целью избежать остановки оборудования для удаления замерзших остатков. Эту операцию осуществляют с помощью безводного перхлората магния после предварительной осушки воздуха твердой гидроокисью калия[14].

Перхлорат магния в качестве осушителя может быть приготовлен в гранулированном виде совместным истиранием эквивалентных количеств перхлората аммония и окиси или карбоната магния[15, 16] с последующим нагреванием смеси до температуры 350 °С или в вакууме до 250 °С. Перхлорат магния можно регенерировать нагреванием до 140—250 °С в вакууме (остаточное давление ниже 0,1 *мм рт. ст*[17]).

Если не учитывать относительно высокую стоимость и трудности регенерации, безводный перхлорат магния, по-видимому, является одним из наилучших промышленных осушителей[12, 13, 18]. Однако упомянутые трудности могут быть частично преодолены, например, при употреблении пористого носителя: небольших кусочков пемзы, пористого кирпича или асбеста, пропитанных перхлоратом магния[19].

Безводный перхлорат бария также может использоваться в качестве осушителя[20, 21]. Он значительно легче регенерируется, однако по своим свойствам (как осушитель) уступает магниевой соли. Поэтому иногда применяют смеси этих двух солей, например смесь одной части перхлората магния и трех частей перхлората бария[2, 22–25]. Помимо применения в качестве осушителя, перхлорат бария можно использовать и как абсорбент аммиака[20, 21, 26].

Перхлораты часто употреблялись раньше для осушки парообразных органических веществ; сейчас эту операцию проводить не рекомендуют из-за возможности взрыва[27]. Однако, как сообщают[28], безводный перхлорат магния может быть успешно применен при соблюдении соответствующих мер предосторожности для удаления из инертных газов небольших количеств паров органических веществ (в частности, полярных соединений, см. главу XI).

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА КАК ЭЛЕКТРОЛИТ

Гальваностегия и электрополирование. Поскольку перхлораты большинства тяжелых металлов относительно растворимы, хлорная кислота и ее соли часто применяются в таких процессах окончательной отделки металлов, как гальваностегия, травление и полирование. Например, согласно Яквету и Роквету[29], сталь почти всех марок может быть отполирована, причем с поверхности металла удаляется вся пленка окиси. Для этого очищаемый металл помещают в качестве анода в ванну с уксусным ангидридом и хлорной кислотой, поддерживаемую при температуре ниже 30 °С; катодом может служить стальная или алюминиевая пластины. Очистку следует осуществлять при потенциале 50 *в* и плотности тока от 400 до 600 *а/м*^{2}. Металл, вынутый из ванны, покрыт слоем красновато-коричневого вязкого осадка, легко удаляемого промывкой. Этот осадок, по-видимому, имеет состав $[Fe_8(AcO)_6OH_2]ClO_4 \cdot 4H_2O$. Для полировки алюминия Окада[30] рекомендует применять 20%-ную хлорную кислоту в 50%-ном спирте или только 75%-ную хлорную кислоту при высокой плотности тока.

Кнут-Винтерфельдт[31] нашел, что для стали, чугуна и сплавов алюминия могут быть получены хорошие результаты при обычных напряжениях и плотности тока в ванне, содержащей 2 части хлорной кислоты (плотность 1,20 *г/см*^{3}), 7 частей 96%-ного этилового спирта и 1 часть бутоксиэтанола-2. Хейс[32] сообщил, что сравнение эффективности электрополирования в смеси серной и фосфорной кислот и в смеси уксусной и хлорной кислот, применяемых в качестве электролита, показало преимущество последней смеси.

Мот и Перримен[33] рекомендуют употреблять электролит, содержащий 2 части хлорной кислоты и 7 частей уксусного ангидрида, для полировки разнообразных сплавов алюминия, а Плате с сотр.[34] применяли смесь 345 *мл* хлорной кислоты с 655 *мл* уксусного ангидрида. Следует, однако, напомнить о возможности взрыва при употреблении смеси хлорной кислоты с уксусным ангидридом[1] в случае неточного соблюдения мер предосторожности (см. главу XI).

Перхлорат свинца — хорошо растворимая соль, поэтому как для очистки свинца, так и для нанесения свинцовых покрытий рекомендуют электролитически осаждать свинец из ванны, содержащей раствор перхлората свинца в воде[35, 36]. Хотя при электролитической очистке свинца по способу Беттса[37, 38] почти всегда применяют фторсиликаты (в то время как при нанесении свинцовых покрытий широко используются фторбораты и сульфаматы[39]), при употреблении для этих целей ванны, содержащей перхлорат

свинца, получаются аналогичные результаты. В последнем случае электролитом служит раствор, содержащий около 5% свинца в виде перхлората и 2,5% свободной хлорной кислоты. Кроме того, в электролит следует ввести около 0,05% органического коллоидного вещества, например желатина или пептина, для предупреждения образования наростов на катоде[40]; плотность тока должна изменяться от 194 до 291 *а/м*^{2}. При электролитической очистке в случае поддержания заданных концентраций кислоты и коллоидного вещества ванна продолжает работать без осложнений, в течение длительного времени с выходом по току, близким к теоретическому по анодному растворению неочищенного и катодному осаждению свинца высокой чистоты.

Применение в других областях электрохимии. Лаш с сотр.[41] получили 58%-ный озон электролизом 40%-ной хлорной кислоты в ванне с охлаждаемыми (температура от —60 до —65 °С) платиновыми анодами при температуре в ванне —56 °С. Процесс осуществлялся при плотности тока от 13 до 260 *а/м*^{2} (давление над электролитом 10—100 *мм рт. ст.*) Найдено, что выход по току, концентрация озона и выход по энергии увеличились с понижением температуры и ростом плотности тока.

Электролит, содержащий перхлорат, используется также в качестве рабочей жидкости в электролитическом вольтаметре[42]. Действие этого прибора основано на осаждении металлической ртути из кислого раствора перхлората ртути. Полученный металл может быть легко определен или взвешен, после чего возвращен к аноду для дальнейшего употребления.

Свинцовая аккумуляторная батарея, в которой электролитом служит смесь хлорной кислоты и перхлората свинца, согласно данным Кадариу и Шенбергера[43], работает лучше, чем обычно употребляемые аккумуляторы, однако исследования показали, что в качестве анодной опоры для перекиси свинца может быть применен только один материал—карбид кремния.

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА КАК КАТАЛИЗАТОР

Хлорная кислота является активным катализатором реакции этерификации, в частности при ацетилировании целлюлозы[44]. Эту реакцию изучал Петтингер[45], а также Лемборн[46], который установил, что каталитическое действие хлорной кислоты в свою очередь легко регулируется добавлением соли соляной, бромистоводородной, фосфорной кислоты либо сульфокислоты или же в качестве катализатора употребляется одна из этих кислот вместе с перхлоратом металла.

При получении ацетоэфиров оксиэтилцеллюлозы в качестве катализатора применялась хлорная кислота вместе с хлористым

цинком[47]. Векер[48] запатентовал метод получения смеси эфиров целлюлозы в присутствии 0,2—0,5%-ной хлорной кислоты

Сорбиновые эфиры целлюлозы могут быть переведены полимеризацией в нерастворимое состояние, причем в качестве катализаторов можно использовать как хлорную кислоту, так и хлористый цинк[49] По данным Ханске[50], при этерификации уксусной кислоты в этиловом спирте (при 80 °С) катализаторами могут служить хлориды, бромиды, перхлораты и нитраты щелочноземельных металлов. При употреблении в качестве катализатора перхлората кальция (0,5 н. раствор) константа скорости реакции возрастает в 500 раз, однако в ряду магний—кальций—барий—литий при том же анионе каталитическая активность уменьшается. При применении солей кальция активность уменьшается в следующем порядке: перхлорат>бромид>хлорид>нитрат. Стеариновая кислота ведет себя аналогично уксусной, однако этерификация происходит как в присутствии, так и в отсутствие катализаторов. С бензойной кислотой без катализаторов опыт проводился в течение 6 недель при 80 °С, но признаков протекания этерификации обнаружить не удалось. При действии катализатора бензойная кислота быстро реагирует.

Предполагают, что катализаторы влияют только на скорость реакции. Однако в некоторых случаях при обратимой гомогенной реакции (реакция этерификации) равновесные концентрации компонентов, вероятно, изменяются с изменением концентрации катализатора. Так, Тримбль и Ричардсон[51] установили, что кажущаяся константа равновесия реакции между этиловым спиртом и уксусной кислотой при 30 °С возрастает в 4 раза при увеличении концентрации хлорной кислоты от нуля до 25 мол. %, но объяснить это явление они не смогли. Джонс и Лапорт[52], ранее отметившие каталитическое влияние соляной кислоты на эту реакцию, предположили, что оно может быть вызвано гидратацией соляной кислоты, в результате которой изменяется активная концентрация или степень ассоциации молекул воды. Безусловно, аналогичное объяснение может быть справедливо и для кажущегося сдвига равновесия, замеченного в присутствии хлорной кислоты.

Согласно Эстгаму с сотр.[53], перхлорат и иодид лития являются наилучшими катализаторами для реакции мутаротации глюкозы в пиридине. Лосев и Захарова[54] изучили относительную каталитическую активность перхлоратов калия, аммония, бария и магния в процессе полимеризации стирола при различных температурах. Перхлорат магния для этой реакции оказался наиболее сильным катализатором, причем механизм его действия, по-видимому, несколько отличается от механизма действия других солей.

Согласно Матуру с сотр.[55], при каталитическом ацетилировании в ядро совместное применение в качестве катализатора пер-

хлората натрия и хлорангидрида уксусной кислоты в среде ледяной уксусной кислоты дает такие же хорошие результаты, как и использование для этой цели ацетилперхлората или хлорной кислоты. В присутствии такой смеси некоторые эфиры фенола под действием уксусного ангидрида подвергаются каталитическому ацетилированию в ядро. В зависимости от реакционной способности обычно от 30 до 50% эфира при температуре 40—60 °С за 4—6 *ч* превращается в ацетофенон. Ацетильная группа вступает в пара-положение к другим группам, а если это положение занято, то может произойти орто-замещение.

В последние годы обнаружена еще одна возможная интересная область применения перхлоратов как катализаторов реакций превращения энергии солнечного излучения в химическую энергию. Хейдт с сотр.[56-59] установили, что простой каталитический фотохимический процесс расщепления возможен в воде, содержащей ионизированные перхлораты трех- и четырехвалентного церия и избыток свободной хлорной кислоты (концентрация аниона ClO_4^- составляет примерно 2,5—3 *М*). Часть лучей поглощается при окислении ионов Се (III) до ионов Се (IV), причем выделяется водород; другая часть лучей поглощается при обратной реакции восстановления ионов Се (IV) до ионов Се (III) с одновременным выделением кислорода. При соответствующей конструкции аппарата можно получать водород и кислород в разных точках системы; собранные водород и кислород отличаются высокой чистотой (водород не содержит O_2, а кислород—H_2)[60]. В дальнейшем они могут быть использованы в качестве источников химической энергии. Хотя, по-видимому, это открытие вносит коренные изменения в область использования солнечной энергии, потребуется еще много времени, пока станет возможным его практическое применение.

Для придания текстилю и целлюлозной массе огнестойкости их вымачивали сначала в растворе альгината натрия, а затем в растворе солянокислого этилендиамина[61]; при этом в качестве катализаторов реакции могут быть применены соляная, фосфорная или хлорная кислоты концентрацией вплоть до 5% от веса амина.

Сравнивая относительную каталитическую активность хлорной кислоты и хлористого цинка при ацетилировании хинонов по Тиле, Бартон и Прейль[62] нашли, что хлористый цинк, как правило, не эффективен в реакции такого типа, в то время как в присутствии хлорной кислоты простые хиноны быстро реагируют с уксусным ангидридом.

При полимеризации стирола в присутствии фенола (растворитель—уксусная кислота, катализатор—хлорная кислота) скорость

реакции пропорциональна квадрату концентрации хлорной кислоты[63].

Пейнтер[64] установил, что $HClO_4$ можно считать сильной кислотой, а H_2SO_4—слабой кислотой, если исходить из их каталитического воздействия на скорость анамеризации пентаацетата глюкозы при употреблении в качестве растворителя смеси уксусная кислота—уксусный ангидрид.

Бауэр с сотр.[65] применяли ацетилирующие агенты, например альдегиды или кетоны вместе с такими кислотами, как хлорная или надсерная, при суспензионной полимеризации хлористого винила. Это значительно ускоряло реакцию ацетилирования, и в результате получался более легко центрифугируемый продукт.

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА И ПЕРХЛОРАТЫ КАК РАСТВОРИТЕЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

По данным Гофмана с сотр.[66], хлорная кислота обладает рядом преимуществ по сравнению с пикриновой кислотой в органическом синтезе при отделении спиртов, кетонов и аминов от смолообразных веществ. Эта кислота может применяться без растворителя или в среде растворителя, например в спирте, бензоле, четыреххлористом углероде и наиболее часто в ледяной уксусной кислоте. Образовавшиеся перхлораты после выделения могут быть разложены путем гидролиза или встряхиванием с гидроокисью кальция, карбонатом калия и т. д. По-видимому, хлорная кислота не присоединяется к двойным связям и является очень слабым окислителем в условиях, применявшихся авторами, которые описали свойства многих перхлоратов органических веществ, приготовленных таким путем.

Биндер[67, 68] получил патент на применение 50%-ной хлорной кислоты в качестве растворителя полимеров акрилонитрила при промышленном производстве пластмасс. Такие растворы гораздо менее вязки и более стабильны, чем растворы, приготовленные на основе других растворителей, например азотной, серной и фосфорной кислот.

Целлюлоза и ее производные растворимы в растворах некоторых перхлоратов[69]. Например, вата нерастворима в насыщенных растворах перхлоратов натрия, кальция, магния или стронция, но растворяется в растворе перхлората бериллия, содержащем 126 *г/л* окиси бериллия и 100 *г/л* хлорной кислоты. Свойство перхлората бериллия растворять вату приписывают гидролизу этой соли.

Диацетатцеллюлоза растворима в насыщенном растворе многих перхлоратов неорганических веществ, особенно в перхлорате магния. Растворение не сопровождается химическими реакциями.

Например, из 9,3 *г* ацетата целлюлозы и 10 *мл* насыщенного раствора перхлората магния образовалась эластичная масса, обработкой которой можно было получить волокно и пленку при комнатной температуре. Однако триацетатцеллюлозу нельзя растворить непосредственно в водном растворе перхлоратов как в холодном, так и в горячем состоянии.

Петтингер[45] рассмотрел способность перхлоратов растворять целлюлозное волокно и изучил возможность использования этого свойства в текстильной промышленности. Шредер[70] запатентовал процесс, позволяющий уменьшить сминаемость и усадку текстильных тканей. По этому способу волокно пропитывают соединением, способным полимеризоваться (например, глутаровым альдегидом), и солью кислоты, выбранной из группы, в состав которой входит хлорная кислота как агент, способствующий отверждению. Пропитанное волокно для отверждения в течение нескольких минут нагревают до 100—200 °С.

Аналогичные процессы обработки тканей для уменьшения их сминаемости разработаны Томасом[71]. Он применил в качестве катализатора процесса отверждения водный раствор эпоксидной смолы, предварительно сконденсированной вместе с отверждающим агентом—перхлоратом, в частности перхлоратом тяжелого или щелочноземельного металла. Отверждение осуществлялось примерно при одной и той же температуре, для перхлората алюминия необходимо высушивание при 115,6 °С в течение 2,5 *мин*, дальнейшее нагревание излишне.

ПЕРХЛОРАТЫ В ФОТОГРАФИИ

Некоторые катионогенные поверхностно-активные аммонийные соли органических веществ могут быть превращены в перхлораты[72] для уменьшения их поверхностно-активных свойств. Перхлораты четвертичных аммониевых оснований, имеющие катионы, которые состоят из цепи восьми или более членов, применяют в качестве сенсибилизирующих агентов для фотографических эмульсий[73] Например, можно пользоваться такими соединениями, как лаурилтриэтиламмоний-перхлорат, вместе с некислотным сенсибилизированным красителем. Кроме того, могут также применяться подобные соединения, содержащие группы с 9—12-членной цепью, в состав которой входят атомы углерода, кислорода или серы и ароматические кольца.

Вернер[74] запатентовал процесс изготовления пластин для литографии, в которых светочувствительный слой состоит из сульфоний-перхлората. Эти пластины приготовляют следующим образом. Алюминиевые пластины покрывают, например, S-алкилтиодиариламиносульфоний-перхлоратом, растворенным в соответствующем

растворителе, например в монометиловом эфире этиленгликоля. После высушивания пластины пригодны для фотомеханического печатания, так как они обладают хорошей светочувствительностью и долговечны. Для удаления части поверхностного слоя, не отвечающей изображению разработаны специальные проявители.

ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Иногда при приготовлении некоторых сталей и сплавов черных металлов необходимо добавлять легирующие присадки к расплавленному металлу, не понижая температуры расплава. Этого можно достигнуть, используя метод, запатентованный Хильти[75]. По данному методу легирующие элементы смешивают с экзотермической шихтой, состоящей из перхлората калия, карбоната натрия и кремния или ферросилиция.

Хлорат и перхлорат калия выделяют кислород при температуре более низкой, чем температура, достигаемая в стекловаренных печах Поэтому во время первой мировой войны такие окислители применялись как заменители селитры в стекольной промышленности Германии[76].

Благодаря многим замечательным свойствам хлорной кислоты и ее солей возможны другие многочисленные области их применения, и бесспорно в недалеком будущем большое число из этих веществ будет использовано в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. J Kuney, Chem. Eng. News, **25**, 1658 (1947).
2. G. Smith, «Dehydration Studies Using Anhydrous Magnesium Perchlorate», Columbus, Ohio, G. Frederick Smith Chemical Co., 1936.
3 G. Clark, G. Hawley, «The Encyclopedia of Chemistry», New York, Reinhold Publishing Corp., 1957, p. 709.
4. J. Bower, J. Res. Natl. Bur. Stand., **12**, 241 (1934), Research Paper No. 649.
5. R. Wilson, J. Ind. Eng. Chem., **13**, 326 (1921).
6. R. Wilson, T. Fuwa, J. Ind. Eng. Chem., **14**, 913 (1922).
7. H. Willard, G Smith, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2255 (1922).
8. G. Smith, O. Rees, V. Hardy, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3513 (1932).
9. G. Smith, O. Rees, Ind. Eng. Chem., **23**, 1328 (1931).
10. H. Booth, L. McIntyre, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 12 (1930).
11. L Copeland, R. Bragg, J. Phys. Chem., **58**, 1075 (1954).
12. И. Алимарин, Зав. лаб., **9**, 915 (1940).
13. R. Kirk, D. Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», **5**, New York, Interscience Publishers, Inc., 1950, p. 275.
14. G. Smith, Chem. a. Ind., **1934**, 357.
15. G Smith, пат. США 1738930, 10/XII 1929 г.
16. E. Thomas, англ. пат. 315582 26/VII 1928 г.
17. S. Lehner, G. Taylor, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 58 (1930).
18. G. Smith, Chem. Anal., **18**, № 6, 6 (1929).

19. J. Yoe, R. McGahey, W. Smith, Ind. Eng. Chem., **20**, 656 (1928).
20. G. Smith, Chem. Anal., **17**, № 4, 21 (1928).
21. G. Smith, Chem. Anal. **18**, № 6, 18 (1929).
22. G. Smith, Ind. Eng. Chem., **19**, 411 (1927).
23. G. Smith, фр. пат. 659031 14/VIII 1928 г.
24. G. Smith, пат. США 1798175, 31/III 1931 г.
25. E. Thomas, англ. пат. 303263, 9/XII 1927 г.
26. J. Bower, J. Res. Nat. Bur. Stand., **33**, 199 (1944); Res. Paper, № 649.
27. M. Stross, G. Zimmerman, Ind. Eng. Chem., News Ed., **17**, 70 (1939).
28. A. Bacareilla, D. Dever, E. Grunwald, Anal. Chem., **27**, 1833 (1955).
29. P. Jacquet, P. Rocquet, C. r., **208**, 1012 (1939).
30. S. Okada, япон. пат. 311 ('50), 8/II 1950 г.
31. E. Knuth-Winterfeldt, Jernkontorets Ann., **134**, 538 (1940).
32. J. Heyes, Metalloberfläche, **5**, 179B (1951).
33. B. Mott, E. Perryman, Selected Govt. Research Reports (London), Protection and Electro-Deposition of Metals, **3**, 120 (1951).
34. J. Plateau, G. Wyon, A. Pillon, C. Crussard, Métaux (Corrosion-Inds.), **26**, 235 (1951).
35. F. Mathers, Trans. Am. Electrochem. Soc., **17**, 261 (1910); Brass World, **6**, 201 (1910).
36. F. Mathers, Trans. Am. Electrochem. Soc., **23**, 160 (1913).
37. A. Betts, «Lead Refining by Electrolysis», New York, John Wiley a. Sons, Inc., 1908.
38. R. Kirk, D. Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», **5**, New York, Interscience Publishers, Inc., 1950, p. 275.
39. O. Wright, J. Electrodepositors' Tech. Soc., **20**, 1 (1945).
40. H. Freundlich, J. Fischer, Z. Elektrochem., **18**, 885 (1912).
41. E. Lash, R. Hornbeck, G. Putnam, E. Boelter, J. Electrochem. Soc., **98**, № 4, 134 (1951).
42. G. Mathers, A. Germann, Indiana Univ. Studies, **8**, 41 (1911).
43. I. Cădariu, E. Schönberger, Acad. rep. populare Romine Cluj Studii cercetări stiint, Ser. I, Stiinte Mat., Fiz., Chim. si Teh., **5**, NN 3—4, 115 (1954); Chem. Abstr., **50**, 14408 (1956).
44. R. Kirk, D. Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», **3**, New York, Interscience Publishers, Inc., 1949, p. 719.
45. A. Pettinger, Am. Dyestuff Reptr., **27**, 122, 136 (1938).
46. B. Lamborn (to Hercules Powder Co.), англ. пат. 666186, 6/II 1952 г.
47. B. Lamborn (to Hercules Powder Co.), англ. пат. 739919, 5/X 1955 г.
48. A. Wacker and Ges. für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., англ. пат. 729475, 4/V 1955 г.
49. W. Hewson (to Hercules Powder Co.), пат. США 2710288, 7 июня 1955 г.
50. W. Hanske, Z. anorg. allg. Chem., **266**, 216 (1951).
51. H. Trimble, E. Richardson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1018 (1949).
52. W. Jones, A. Lapworth, J. Chem. Soc., **99**, 1427 (1911).
53. A. Eastham, E. Blackall, G. Latremouille, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2182 (1955).
54. Б. Лосев, Ю. Захарова, ДАН, **116**, № 4, 609 (1957).
55. K. Mathur, J. Sharma, K. Venkataramanan, H. Krishnamurty, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3582 (1957).
56. F. Daniels, A. Duffie, «Solar Energy Research», Madison, University of Wisconsin Press, 1955, p. 203.
57. L. Heidt, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **79**, 228 (1951).

58. L. Heidt, A. McMillan, Science, **117**, 75 (1953).
59. L. Heidt, M. Smith, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2476 (1948).
60. L. Heidt, «Proceedings of the World Symposium on Applied Solar Energy, Phoenix, Arisona», 1955, p. 275, Menlo Park, Calif., Stanford Research Inst., 1956.
61. П. Пастухов, Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1957, **42**, стр. 43.
62. H. Burton, P. Traill, J. Chem. Soc., **1952**, 755.
63. J. Lilley, «Proc. Conf. Unif. Coll., North Staffordshire, England, 1952», Cationic Polymerization and Related Complexes, 1953, p. 111.
64. E. Painter, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1137 (1953).
65. H. Bauer, J. Heckmaier, H. Reincke (to Wacker-Chemie G. m. b. H.), пат. США 2835643, 20/V 1958 г.
66. K. Hofmann, A. Metzler, K. Hobold, Ber., **43**, 1080 (1910).
67. H. Binder, канад. пат. 547069, 8/X 1957 г.
68. H. Binder (to Rottweiler Kunstseidefabrik A.-G.), пат. США 2826558, 11/III 1958 г.
69. A. Dobry, Bull. Soc. chim., **3**, № 5, 312 (1936).
70. C. Schroeder (to Shell Development Co.), пат. США 2826514, 11/III 1958 г.
71. W. Thomas (to Bates Manufacturing Co.), пат. США 2829072, 1/IV 1958 г.
72. C. Allen, C. Wilson (to Eastman Kodak Co.), пат. США 2299782, 27/X 1942 г.
73. B. Carroll (to Eastman Kodak Co.), пат. США 2271623, 3/II 1942 г.
74. G. Werner (to Azoplate Corp.), пат. США 2859111, 4/XI 1958.
75. D. Hilty (to Union Carbide and Carbon Corp.), пат. США 2628898, 17/II 1953 г.
76. L. Springer, Sprechsaal, **49**, 13, 96 (1916); J. Soc. Glass Technol., **1**, № 2, 3 (1917).

Глава X

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТОВ

Несмотря на накопленный опыт в производстве и применении перхлоратов натрия, калия и аммония, нельзя с уверенностью сказать, что биологическое действие по крайней мере указанных трех перхлоратов представляет значительную опасность. Однако, исходя из этого, нельзя также сделать вывод, что перхлораты биологически инертны или безопасны.

Исследование биологического действия на растения и животных наиболее изученных перхлоратов натрия и калия привело к открытию многих интересных фактов. В то время как эти два соединения относятся по классификации Ходжа и Стернера[1] к слаботоксичным (для животных), перхлорилфторид или нитроэфир холин-перхлората действуют как среднетоксичные вещества, другие перхлораты могут быть более токсичными. Таким образом, биологическая активность перхлоратов изменяется в очень широком диапазоне. К сожалению, изучены немногие из большого числа известных перхлоратов и еще предстоит заполнить значительные пробелы в данной области, прежде чем станет возможным детальное выяснение механизма биологического действия перхлоратов.

ДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТОВ НА РАСТЕНИЯ

В 1896 г. Сьоллема[2] описал спорадически происходившие в течение ряда лет повреждения посевов ржи, удобряемой чилийской селитрой. Он приписал это явление действию перхлората калия, находившегося в селитре в виде примеси в количествах от 0 до 6,79%. Концентрация перхлората изменялась даже в пределах одной и той же партии (см. главу I). Сьоллема сообщил, что в присутствии 0,5—1% перхлората натрия или калия в значительной степени задерживается прорастание зерен ржи и образуются ненормальные зародыши. Рожь, выращенная в горшках, содержащих всего 50 *мг* перхлората, росла медленно, была чахлой и искривленной, ее листва пожелтела. Меркер[3] отметил, что загрязненная перхлоратом селитра действует на рожь аналогично и пришел к выводу, что в соответствующих условиях перхлорат при концентрации 1,5% или даже меньше может быть вреден. На-

пример, овес был поврежден 1%-ным перхлоратом. Кальюв[4] также изучал токсическое действие перхлората на рожь в полевых условиях.

Лауффс[5] более детально исследовал влияние перхлоратов на растения. Он нашел, что небольшие количества перхлоратов стимулируют рост растения и образование хлорофилла, но при этом корневые волоски пшеницы, выращиваемой в течение 8 дней в слабом растворе перхлората, часто были деформированы, разветвлены или сильно искривлены и утолщены у концов. Интенсивное деление клеток отмечено в корневых волосках водяных растений *Hydrocharis morsus ranae* после трех недель пребывания в 0,01%-ном растворе перхлората. Штир[6], однако, обнаружил, что растворы перхлората калия концентрацией 0,2—1% при воздействии в течение нескольких часов на молодые растения (рожь и пшеницу) оказывают лишь небольшое влияние на корневые волоски.

Дискуссия между Сьоллема[7, 8] и Вервем[9] мало что прибавила к этим открытиям. Она главным образом была направлена на выяснение вопроса о том, является ли действительной причиной повреждения растения небольшая примесь перхлората в селитре (всего 0,2%). Вервей цитирует высказывание Лауффса[5] о том, что в действительности малые количества перхлоратов действуют благотворно, а большие токсичны. Сьоллема[8] писал: «Неравномерность содержания перхлоратов в чилийской селитре была вызвана их гнездовым залеганием, так что некоторые партии селитры были токсичны, а другие—не токсичны. Растения обладают различной чувствительностью к перхлоратам. Некоторые поставщики селитры (примерно в 1892 г.) начали применять чрезмерную рециркуляцию маточника селитры, что вызвало увеличение концентрации перхлоратов и послужило причиной внезапного повреждения посевов».

Вандевельд[10] также проводил токсикологические исследования и нашел, что семена растения *Pisum sativum* после вымачивания в течение 24 *ч* в разных растворах прорастали следующим образом:

	Степень прорастания, %
Вода	98,7
Хлорат калия, 1%-ный раствор	93,7
Перхлорат калия, 1%-ный раствор	97,5

Перхлораты калия и натрия вызывали в клетках лука (*Allium*) плазмолиз (сокращение или отставание цитоплазмы от стенок клетки), который без повреждения клеток можно было ликвидировать обработкой водой.

Согласно Алвизи и Орабона[11], в смеси пепсина, папаина или диастазы с 0,2% перхлората калия через 1—6 дней при комнатной

температуре не удалось обнаружить аниона хлора. *Penicillium glaucum* восстанавливает перхлорат аммония, но не оказывает такого действия на перхлорат калия. Эксперименты с бобами (со всем растением или с корнем и стеблем) показали, что вначале растворы перхлората калия были вредны, но в конце концов оказывали благоприятное действие, что связано с дезинфицирующими свойствами этой соли. В случае перхлората аммония анион, по-видимому, разлагается вследствие внутримолекулярной реакции. Поэтому анион перхлората менее устойчив в сочетании с катионом NH_4^+, чем с ионом K^+.

Машхаупт[12] установил, что максимальное содержание в чилийской селитре перхлората достигает 1,5 и около 1%—в очищенной селитре. Он сообщил, что перхлоратная болезнь хлебных злаков (*Getreide*) была вызвана необычно высоким содержанием перхлората в селитре, а наблюдавшиеся колебания повреждения посевов объясняются как типом злака, так и количеством перхлората. Тем не менее ингибирующее влияние перхлоратов на рост растения подтверждено опытами с удобрениями; растения имели также более темную окраску по сравнению с растениями, не обработанными перхлоратами.

Таким образом, Машхаупт доказал правильность открытия Сьоллема.

Вейске[13] отметил аналогичное влияние перхлоратов на рост и прорастание злаковых культур и овощей. Однако он обнаружил, что при обработке растений перхлоратом калия, хлоратом калия, иодатом натрия и перхлоратом натрия в количествах, содержащихся в обычно употребляемой для удобрения селитре, влияние их незначительно. Только при увеличении концентрации этих веществ в 5—10 раз это влияние становится заметным.

Так как одним из проявлений действия перхлоратов является сильное искривление побегов, вызывает сомнение сообщение Ямасаки[14], утверждающего на основании измерения роста растений, что 0,5%-ный раствор перхлората более токсичен, чем 1%-ный раствор хлората. По данным Кука[15], при распылении указанных солей на растения, выращиваемые в почве, перхлорат оказывается менее токсичным, чем хлорат, хотя в случае культуры, выращенной в растворе, токсичная доза для хлората и перхлората[16] была примерно одинакова (10,25%). Оуен[17] описал крапчатость листвы молодых томатов как результат воздействия перхлората или хлората; однако при этом симптомы были не одинаковы.

Вевер[18] обнаружил, что хлорат более токсичен по отношению к соевым бобам, чем перхлорат. Кроме того, если хлорат менее токсичен по отношению к растениям, выращенным в водной культуре, чем к выращенным в песке, для перхлоратов оказалось вер-

ным противоположное. Важное отличие действия этих двух анионов, замеченное Вевером, состояло в том, что действие хлората начинается с повреждения старых листьев растений, тогда как перхлорат влияет сначала на верхушечную меристему (первичную образовательную ткань) и молодые листья. В общем перхлораты часто повреждают кончики листьев; трилистные (трилопастные) листья под их действием характерно закручиваются. При наиболее высокой допустимой концентрации перхлората (30 частей на миллион) листья совсем не могут распускаться, при концентрации 2,5 части на миллион первичные трилопастные листья распускаются нормально, листья второго и третьего ряда закручиваются, а листья четвертого ряда совсем не распускаются. В результате рост растения замедляется, а из пазух семядолей и листьев появляются побеги.

При детальном изучении ряда солей на молодую пшеницу (*Triticum vulgare Vill.*), выращенную в питательном растворе, Эберг[19] обнаружил, что перхлорат менее ядовит, чем хлорат, и что симптомы отравления этими двумя веществами очень различны.

Сеянцы, выращенные как на свету, так и в темноте, заметно медленнее растут даже при концентрации перхлоратов 0,1 *М*, но повреждение побегов проявляется лишь при концентрации больше 0,005 *М* и только для растений, выращенных на свету; рост корня также замедляется. Типично сильное искривление побегов, замеченное Сьоллема[2], было обнаружено еще на нескольких образцах. Эберг предположил, что перхораты оказывают прямое физико-химическое воздействие на растения в противоположность хлоратам, но это действие характеризуется особым механизмом, включающим превращение аниона хлората (возможно до иона ClO^-)[20].

Экдаль[20] провел дальнейшее исследование влияния различных солей на корни и корневые волоски молодой пшеницы, выращенной в водной культуре.

Он нашел, что токсичность исследованных им соединений хлора изменяется в следующем порядке: гипохлорит>хлорит>перхлорат>хлорат>хлорид. Перхлораты при концентрации 0,001 и 0,005 *М* в течение 4,5 *ч* оказывают только слабое влияние на корневые волоски, однако несколько более сильное, чем хлорат. Внешний вид корневых волосков, а также интенсивность деления клеток не изменились.

Найдено, что 0,001 *М* раствор перхлората не вызывает повреждения корней после 24 *ч* воздействия. Экдаль пришел к заключению о невозможности восстановления перхлората в клетках до хлората или гипохлорита и указал, что действие перхлората носит прямой характер.

При всестороннем исследовании токсичности перхлоратов по отношению к животным и растениям Дюран[21] нашел, что семена мака, чечевицы и льна прорастают почти нормально в 0,2%-ном растворе перхлората натрия, но в значительной степени поражаются 0,5%-ным раствором. На микроорганизмы *Escherichia coli* (E. coli) и *Staphylococcus pyogenes aureus* (*S. aureus*) 1%-ный раствор $NaClO_4$ не оказывал вреднего действия. Развитию *E. coli* препятствовал 2,5—3%-ный раствор, а росту *S. aureus*— раствор, содержащий 7,5—10% $NaClO_4$. Для плесени *Sterigmatocystis nigra* развитие задерживается при концентрации перхлората ниже 1,3% (1 : 75), вес мицелия значительно уменьшается при содержании перхлората от 1,3 (1 : 75) до 4% (1 : 25), а рост полностью прекращается при концентрации 10% (1 : 10).

Интересно попутно отметить, что Хейдт[22] исследовал процессы биологического фотосинтеза в кислых растворах перхлората, который был использован в этой работе в виду того, что он 1) не абсорбирует видимые и ультрафиолетовые лучи, 2) по сравнению с другими отрицательно заряженными ионами проявляет наименьшую тенденцию ассоциироваться в воде с другими ионами или молекулами и 3) совершенно химически инертен в разбавленных растворах. Хейдт установил, что это наиболее инертный прозрачный поглотитель, способный существовать в разбавленном водном растворе.

ДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТОВ НА ЖИВОТНЫХ

В 1868 г. Рабуте[23] нашел, что перхлорат калия выводится из организма неизмененным с мочей и может применяться как лекарство против малярии. Саббатини[24], занимавшийся сравнительным изучением фармакологического действия кислородсодержащих соединений хлора, сообщил, что за исключением перхлоратов, токсичность этих соединений обычно уменьшается с ослаблением окислительных свойств в ряду: гипохлорит>хлорит>перхлорат>хлорат (позднее тот же порядок изменения токсичности обнаружил Экдаль[20], исследуя действие этих веществ на пшеницу). Саббатини приписал токсичность перхлората внезапному уменьшению концентрации иона калия.

Согласно Керри и Росту[25], детально описавшим симптомы отравления различных животных перхлоратами, введение лягушке от 0,015 (минимальная эффективная доза) до 0,03 *г* перхлората натрия быстро вызывает фибриляцию, подергивание и сильное сокращение (ригидность) поперечно-полосатой мускулатуры, распространяющихся от места введения. Поражалась центральная нервная система, что подтверждается сильным ростом рефлекторной возбудимости даже у децеребрированных животных, и постепенно наступал паралич сердца. Симптомы были менее тяжелы,

когда перхлорат вводили внутрь, хотя доза более чем 0,05 *г* вызывала ригидность, но без влияния на мышечную активность. Выздоровление было полным, если вводили меньше 0,15 *г* перхлората.

У грызунов (крыс, мышей, морских свинок) перхлорат натрия вызывает увеличение рефлекторной возбудимости, судороги и столбняк, часто с опистотонусом. Эти симптомы наблюдались в течение 10 *мин* после подкожного введения крысам 0,1 *г* перхлората натрия, а после введения 0,22 *г* крысы через 10 *ч* погибли. Смертельная доза для морских свинок в этих же условиях составляла 1,35 *г*, а введение им внутрь 2,9 *г* $NaClO_4$ вызвало смерть через 6 *ч*. На кроликов не оказало воздействия подкожное введение 0,4 *г* перхлората, так же как и внутривенное вливание 1,35 *г* (кровяное давление не изменилось) или введение в течение некоторого времени 1 *г/сутки* (промежуток времени не указан). Однако прием внутрь однократной дозы (1,5 *г* в виде 4,5%-ного раствора) вызывает гибель животных через 3 *ч*. При вскрытии в слепой кишке было обнаружено множество геморрагий.

Введение голубям (частично внутримышечно, частично в зоб) перхлоратов в дозах вплоть до 0,22 *г* вызвало только мягкие симптомы отравления, но через 18 *ч* голуби погибли. Подкожное введение собакам от 1,5 до 2,2 *г* перхлората не оказало на них воздействия, однако при приеме внутрь 4,4 *г* (в 5,5%-ном растворе) развился слабый паралич. Подкожное введение кошкам 1,5—2,2 *г* вызвало некоторые изменения в их организме. После приема внутрь 2,75 *г* перхлората (в 50 *мл* раствора) наступала рвота (в течение 30 *мин*), а последующее внутривенное вливание тому же животному примерно 2,5 *г* (в 45 *мл* раствора) вызвало слабый паралич, спастическую ригидность, подергивание и последующую резкую рефлекторную возбудимость (типа столбнячной), колонические судороги и смерть (примерно через 20 *ч*). Часть перхлората, введенного внутривенно кроликам, выводилась в неизмененном виде с мочей и была выделена как соль тетраметиламмония[25].

Для дальнейшего изучения фармакологического действия на поперечно-полосатую мускулатуру Мессини[26] использовал изолированную икроножную мышцу лягушки; действие на гладкую мускулатуру изучалось на матках морской свинки и кошки, нижней части пищевода кошки и желудке лягушки[27]. Мышечные сокращения, вызванные добавлением перхлората натрия к перфузионной жидкости, ослаблялись при введении хлористого калия в концентрациях, меньших, чем те, которые необходимы для снижения мышечной возбудимости, и наоборот, повышение мышечного тонуса высокими дозами хлористого калия снижалось перхлоратом натрия. С другой стороны, хлориды кальция и магния ослабляли сокращение мышц, вызванное перхлоратом, только

при применении их в дозах, превышающих дозы, необходимые для угнетения мышечной возбудимости. Последовательность сокращение—расслабление, вызванная избытком соответственно ионов ClO_4^- или K^+, может быть повторно воспроизведена на мышце, отмытой раствором хлористого натрия.

Мессини, соглашаясь с Саббатини[24], приписал эти явления нарушению равновесия иона калия в мышцах, которое происходит, однако, не вследствие осаждения иона K^+ в виде перхлората, но скорее из-за уменьшения его термодинамической активности. Равновесие восстанавливается при добавлении небольшого количества хлористого калия.

Картолари[28] подтвердил взаимный антагонизм ионов ClO_4^- и K^+ на изолированном сердце лягушки. Действие аниона перхлората было аналогично, однако более интенсивно, чем влияние недостатка калия в перфузионной жидкости. Небольшие дозы перхлората ослабляли тоны сердца и амплитуду его сокращений, в то время как большие дозы вызывали транзиторные группированные сокращения. Однако по Спаньолу[29], перхлораты уменьшают концентрацию ионов калия в крови с последующим изменением отношения Ca/K. Он нашел, что введение перхлората натрия животным вызывает угнетение парасимпатического отдела вегетативной нервной системы (блуждающего нерва), а при больших дозах—полный паралич. Симпатическая система становится чрезмерно возбудимой и особенно чувствительной к действию адреналина.

Эйхлер[30], однако, утверждает, что симптомы отравления лягушки перхлоратом, близким по своему действию к тиоцианату, скорее объясняются избытком, а не недостатком калия. Далее, он сообщил, что на отравленное перхлоратом сердце лягушки благоприятно влияет добавление иона кальция, а не калия. Картолари[28] опровергнул этот вывод, исходя из своих собственных наблюдений, что добавление перхлората было скорее полезно, чем вредно, для сердца лягушки, отравленной хлористым калием.

Бем[31], исследовавший действие перхлоратов натрия и калия на поперечно-полосатую мускулатуру (портняжную мышцу лягушки), заметил, что происходит два типа сокращения мышцы: сначала первое—транзиторное, развивающееся сразу после погружения мышцы в исследуемый изотонический раствор и постепенно уменьшающееся в течение 5—10 *мин*, затем происходит второе сокращение, которое начинается через несколько минут, достигает максимума в течение 15 *мин* и продолжается 60 *мин*. Хлористый кальций в основном предупреждает первое сокращение и замедляет окончание второго сокращения. Влияние предварительного отравления (кураризации) мышцы было выяснено не полностью, но добавление раствора новокаина вслед за прехло-

ратом полностью подавляло второе сокращение. Большое сходство действия перхлорат- и фторборат-ионов Бем приписал сходству этих двух аминов. Однако фторсульфонаты способны вызвать лишь первоначальное слабое сокращение. Бем считает, что сокращающее действие перхлората и фторбората связано с осаждением альбумина в мышце.

Эйхлер[31] и Бем[32] поместили перхлораты за тиоцианатами в лиотропном ряду Гофмейстера, в котором анионы расположены в зависимости от размеров и взаимодействия между ними и диполями молекул воды[33].

Как упомянуто выше, Керри и Рост[25] нашли, что введение кроликам внутрь 1,5 *г* перхлората натрия вызывает судороги и смерть в течение 3 *ч*. Каган[34] также изучал токсичность перхлората натрия на кроликах и рыбах. Внутривенное вливание кроликам 89 *мг/кг* веса (0,5 *мл* 50%-ного раствора) не оказало на них влияния, но введение 370 *мг/кг* веса (2 *мл* 50%-ного раствора) вызвало прострацию и через 10 –15 *мин* общий паралич задних конечностей. При спектроскопическом исследовании крови не обнаружили метгемоглобина, что указывает на отсутствие восстановления перхлората до хлората (по сравнению с действием перхлорилфторида). Повторные внутривенные вливания перхлората натрия (общая доза 0,55 *г*, т. е. 200 *мг/кг*) в течение 3 суток вызвали диарею; вскрытие показало, что сердце, почки и кишечник остались без изменений, однако в печени удалось обнаружить казеозные очаги. Подкожные, а затем внутримышечные вливания в течение 12 суток всего 3,95 *г* (1795 *мг/кг*) перхлората вызвали диарею, истощение, некрозы ткани в месте введения (4 вливания 10%-ного раствора, 5 вливаний 50%-ного раствора) и через 8 суток после окончания вливаний—смерть. И в этом случае также были обнаружены обширные казеозные очаги в печени.

Трехдневное воздействие 0,1%-ного раствора перхлората натрия не оказало влияния на состояние золотых рыбок[34]. При высоких концентрациях $NaClO_4$ получены следующие результаты:

Концентрация $NaClO_4$, %	Погибло рыб (общее число)	Время воздействия, *ч*
0,2	1/5	24
0,5 и 1	2/5	24
2 и 4	3/3	10

Кроме того, Каган не обнаружил также признаков восстановления перхлоратов до хлоратов или хлоридов.

Дюран[21] описал симптомы паралича у кролика, забитого через 2 *ч* после приема внутрь 2 *г* перхлората натрия -дозы, которая по Эйхлеру смертельна[35]. Следует отметить, что имеются не-

которые противоречия в работе Дюрана о токсичности перхлората при его введении внутримышечно кроликам. С одной стороны, он указывает, что доза 0,5 *г* перхлората безвредна, тогда как доза 1 *г* токсична и смертельна, а с другой стороны, детально описывает симптомы, возникающие при введении 0,5 *г* (263 *мг/кг*), а именно сокращение мышцы, паралич, столбняк и смерть через 4 дня. Вскрытие такого животного показало следующее: небольшие местные поражения и гиперемию в области введения и воспаление легких; седалищный нерв, почки, кишечник, печень и головной мозг повреждены не были.

Головастики, погруженные в растворы перхлоратов различной концентрации, погибли в 0,1%-ном растворе в течение 48 *ч* (3 головастика из пяти), в 0,2%-ном растворе—через 36 *ч*, в 1%-ном растворе—через 24 *ч* и в 2%-ном растворе—через 12 *ч* погибли все 5 головастиков. Пиявки, аналогично обработанные, оказались невредимыми после пятидневного воздействия 0,5%-ного раствора перхлората; в 1%-ном растворе в течение 2 суток погибли 2 пиявки из трех, в 2%-ном растворе погибли все пиявки (5 из пяти) за 24 *ч*, а в 4%-ном растворе—в течение 1 *ч*.

Дюран[21] продолжил также исследования Рабуте[23], Керри и Роста[25] и Эйхлера[30] по выведению перхлората с мочой. Эйхлер[30] сообщил, что 75% перхлората калия, принятого человеком внутрь, выделилось за 24 *ч* и вплоть до 95%—за 72 *ч*, в среднем выделилось от 85 до 95%. Дюран[21] проследил за судьбой 0,784 *г* перхлората в 100 *г* воды, выпитых здоровым человеком. Он обнаружил, что перхлорат появился в моче через 10 *мин* после приема; концентрация перхлората стала максимальной примерно через 2 *ч*; причем скорость его выделения составляла: 30%—за 3 *ч*, 50% за 4 *ч*, 95%—за 48 *ч*; все принятое количество перхлората (в пределах ошибки опыта) было выделено. Не получено доказательств восстановления перхлората до хлората.

Перхлорат натрия также быстро распространился в организме кролика[21]; перхлораты были обнаружены во всех исследованных органах через 20 *мин* после внутривенного вливания. Хотя в одном и том же органе концентрация перхлората несколько изменялась в зависимости от способа введения (внутривенно, внутримышечно, через рот), так же как изменялось и время, необходимое для распространения перхлората (от 20 до 130 *мин*), Дюран разделил все изученные им органы на три основные группы в зависимости от средней концентрации в них NaClO :

а) меньше 100 *мг* на 100 *г* ткани: сердце, печень, легкие, почки, головной мозг, кровь, слизистая оболочка желудка, мышцы кости, семенники;

б) 100—200 *мг* на 100 *г* ткани: селезенка, желчный пузырь, слизистая оболочка кишек;

в) более высокая концентрация на 100 *г* ткани: яичники—445 *мг*, надпочечники—900 *мг*, моча—640 *мг*.

К сожалению, Арсделл[36] неправильно приписал перхлоратам симптомы отравления хлоратами, приведенные в шестом издании книги Сольмана[37]. Такое же описание токсического влияния на человека (при приеме внутрь) большого количества хлоратов повторяется в восьмом издании этой же работы Сольмана[38]. В действительности же, несмотря на многолетнее получение в промышленных масштабах различных перхлоратов, в частности солей натрия, калия и аммония, нет ни одного сообщения об отравлении перхлоратами.

Так называемое «раздражающее действие» перхлоратов также может быть ошибкой. Помимо хорошо известного разъедающего или раздражающего воздействия хлорной кислоты на кожу и слизистые оболочки, в литературе нет сведений, подтверждающих следующее утверждение Закса[39]:

«Перхлораты—нестабильные вещества, при соприкосновении с кожей и слизистой оболочкой организма они оказывают раздражающее действие; избегайте контакта кожи с этими веществами!».

Шварц[40] также включил перхлораты в таблицу известных первичных раздражающих кожу веществ, но без какого-либо основания для этого. Возможно, что раздражающее действие хлоратов щелочных металлов было неправильно приписано перхлоратам щелочных металлов и затем, при обобщении распространено на все перхлораты.

Вследствие непрерывного интереса к перхлоратам как окислителям для ракетного топлива, следует упомянуть о возможной опасности вдыхания их продуктов сгорания. Файнзильвер с сотр.[41] исследовали ингаляционную токсичность перхлората на крысах и мышах, подвергнутых воздействию газов сгорания топливных смесей, содержавших различные количества перхлоратов; некоторые составы содержали серу. Эти газы для всех типов топлива содержали окись углерода и хлористый водород, а для смесей, содержащих серу,—дополнительно сернистый газ и сероводород. Все продукты сгорания вызывали тяжелое повреждение дыхательных органов. При исследовании животных, павших, а также забитых немедленно после отравления газом, был обнаружен отек легких, легочные геморрагии. трахеиты и пневмониты с некрозами или без них, или их сочетания. Экстраполяция данных различных авторов показывает, что для человека опасно воздействие 400 *г* газов в камере емкостью 20 $м^3$ в течение 30—60 *мин*.

Хотя Файнзильвер с сотр.[41] и не упоминают об этом, из их исследований видно, что закись азота N_2O, окись азота NO и хлористый нитрозил NOCl найдены среди продуктов термического разложения перхлората аммония (см. главу III). Карлсон[42], запатен-

товавший составы взрывчатых веществ на основе перхлората аммония, утверждал, что разложение при взрыве происходит согласно следующему уравнению:

$$NH_4ClO_4 \longrightarrow 2H_2O + NO_2 + \frac{1}{2}Cl_2$$

При добавлении 3,5% углерода разложение по Карлсону протекает таким образом:

$$3NH_4ClO_4 + C \longrightarrow 6H_2O + CO_2 + \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}Cl_2 + 2NO_2$$

Более надежны данные Биркумшоу с сотр.[35, 43, 44], которые сообщили, что основными продуктами термического разложения перхлората аммония являются:

$$2NH_4ClO_4 \longrightarrow Cl_2 + \frac{3}{2}O_2 + 4H_2O + N_2O \text{ (ниже 300 °C)}$$

$$2NH_4ClO_4 \longrightarrow Cl_2 + O_2 + 4H_2O + 2NO \text{ (выше 300 °C)}$$

При более высокой температуре образуются как закись, так и окись азота, однако окись азота реагирует с хлором и определяется в виде хлористого нитрозила. Для опыта, проведенного при 425 °C, газовый анализ продуктов дал следующие результаты[45]:

$$10NH_4ClO_4 \longrightarrow 2{,}5Cl_2 + 2N_2O + 2{,}5NOCl + HClO_4 + 1{,}5HCl + 18{,}75H_2O + 1{,}75N_2 + 6{,}375O_2$$

Разъедающее действие хлорной кислоты рассмотрено ниже в этой же главе. Опасность вдыхания хлора и хлористого водорода хорошо известна и не требует пояснений. Хлористый нитрозил относится к раздражающим дыхание веществам[46]. В обзоре, посвященном токсичности окислов азота, Грей[47] отмечает, что закись азота N_2O опасна только в больших концентрациях (приближающихся к 90%) и то в основном вследствие того, что в этих условиях она вызывает кислородную недостаточность; окись азота, вероятно, только примерно в 4—5 раз менее токсична, чем двуокись азота. Тем не менее не исключена возможность, что при разложении в соответствующих условиях перхлората аммония может возникнуть опасность из-за присутствия окислов азота.

Влияние перхлоратов на щитовидную железу

Показано, что тиоцианат влияет на накопление и концентрирование ионов иода в щитовидной железе[48, 49]. Процесс синтеза гормона, при котором иод соединяется с тирозильной группой, блокируется тиомочевиной и родственными ей соединениями, например пропилтиоурацилом, метилтиоурацилом и 1-метил-2 мер-

каптоимидазолом[50–54]. Вингарден, Райт и Вейс[55] нашли, что одновалентные перхлорат-, хлорат-, гипохлорит-, периодат-, иодат-, дииодат- и нитрат-анионы наряду с тиоцианатом обладают свойством тормозить накопление и влияют на задержку ионов иода в щитовидной железе крыс, постоянно получавших пропилтиоурацил. Блокирующее действие перхлората на щитовидную железу, вероятно, распространяется также на другие механизмы концентрирования иода в организме животного[56].

Перхлорат, периодат, иодат и хлорат способствуют количественному выведению иода из щитовидной железы крысы, но в случае перхлората[55] это может быть осуществлено за 15 *мин*. Перхлорат по способности выводить из организма радиоактивный иод примерно в 10 раз более эффективен, чем тиоцианат и в 300—чем нитрат, тогда как гипохлорит и дииодат имеют промежуточную между ними эффективность. Изучение свойства этих веществ предупреждать накопление ионов иода показало, что оно приблизительно параллельно их влиянию на выведение иода, и в данном случае наиболее эффективным оказался перхлорат. У крыс, получавших перхлорат в течение 17 суток, наблюдалось увеличение щитовидной железы и снижение содержания иода. Замеченные изменения были аналогичны наблюдавшимся при приеме внутрь пропилтиоурацила.

Гальми и Штюльке[57] сообщили, что в то время как подкожное введение 100 *мг* или более перхлората натрия мешает активному потреблению J^{131} щитовидной железой крысы, получавшей пропилтиоурацил при введении перхлората натрия после приема J^{131}, далеко не весь захваченный J^{131} выводится из железы. Чем больше интервал между введением J^{131} и перхлората натрия, тем меньшее количество J^{131} может быть выведено из железы. Не способный выделяться J^{131}, по-видимому, не может быть связан в виде тироглобулина.

Влияние возрастающих количеств иодида, тиоцианата, перхлората и нитрата на способность щитовидной железы концентрировать радиоактивный иод было изучено на крысах[58]. Все эти анионы вызывали заметное снижение градиента концентрации радиоактивного иода в щитовидной железе и сыворотке. И здесь перхлорат-ион оказался наиболее эффективным анионом, а нитрат-ион—наименее эффективным, ионы иода и тиоцианата имели промежуточную активность и при одинаковых молярных концентрациях были примерно одинаково эффективны.

Крюскемпер и Клайнсорг[59] в результате дальнейшего изучения действия перхлоратов на животных высказали мнение (вопреки Вингардену с сотр.[55]), что перхлорат влияет на синтез тироксина. Они сообщили, что перхлорат калия снижает дыхание печени нормальных крыс[59] и мышей[60], но не влияет на дыхание ткани

(вне организма) и не обладает периферийным антагонизмом с тироксином. У крыс с удаленным гипофизом перхлорат калия угнетает усиление обмена веществ, вызываемое действием тиротропного гормона; увеличение щитовидной железы, которое наблюдается в таких случаях у нормальных животных[60], не происходит даже при суточной дозе 250 *мг/кг*. Прием через рот этой дозы перхлората калия в течение 14 суток оказывал такое же влияние на обмен веществ и вес щитовидной железы, как и суточный прием в исходных условиях 100 *мг/кг*; токсическое действие не наблюдалось. Для мышей были получены аналогичные результаты: суточный прием 100 *мг/кг* одного перхлората уменьшает дыхание печени и увеличивает вес железы, тогда как действие тироксина, введенного одновременно с перхлоратом, на обмен веществ и вес щитовидной железы существенно не изменяется[60]. Бреславский и Симон[61] получили качественно похожие результаты для крыс; однако они сообщили, что потребление радиоактивного иода и увеличение веса железы было значительно меньше у животных, получивших перхлорат калия, по сравнению с животными, получавшими эквимолекуляную дозу метилтиоурацила

При изучении влияния тироксина, перхлората калия и метилтиоурацила на белки сыворотки крыс Клайнсорг и Крюскемпер[62] заметили, что тироксин при ежедневной дозе (3 *мг/кг* в течение 10 суток) уменьшает содержание белков в сыворотке с 6,93 до 5,61 вес. %. При одновременном введении перхлората калия (100 *мг/кг* в сутки) и тироксина этих явлений не наблюдалось, однако содержание альбуминов уменьшилось на 21,5%, содержание α-, β- и γ-глобулинов в одинаковой степени —на 15% Один перхлорат калия, вводимый ежедневно в количествах от 100 до 250 *мг/кг*, увеличивал содержание β-глобулина на 68% за 14 суток и на 94% за 28 суток; при этом альбумино-глобулиновый коэффициент (А/Г) уменьшался с 1,8 до 1,17. Метилтиоурацил, вводимый ежесуточно в количествах 100 *мг/кг*, повышал содержание β-глобулина на 79% и снижал А/Г коэффицент до 1,37. В последних двух случаях содержание альбумина изменялось очень мало или совсем не изменялось, но общее содержание белка увеличивалось с 7 до 15%.

Назначение внутрь доз от 3 до 500 *мг* перхлората калия больным базедовой болезнью при предварительном приеме 1 метил-2-меркаптоимидазола, вызывает быстрое выведение из щитовидной железы ранее накопленного иода[63]. Перхлорат калия при соблюдении указанной выше дозировки не токсичен (общая доза не должна превышать 600 *мг*). Подобно тиоцианату, перхлорат тормозит накапливание J^{131}. Брюгель[64] нашел, что потребление иода уменьшалось менее чем до 1% от обычного. Период торможения[63] после приема одной дозы перхлората (100 *мг*) соста-

вил около 6 *ч*, за это время, как показал Дюран[21], немногим больше половины от принятого количества перхлората выводилось с мочой. Кроме того, были получены хорошие результаты при лечении 24 больных гипертериозом[65] перхлоратом калия, вводимым внутрь в дозах от 200 до 400 *мг* каждые 8 *ч*; симптомы улучшились, основной обмен и концентрация в сыворотке связанного с белком иода уменьшились до нормы. Токсические проявления отмечены только у двух больных в виде раздражения желудочно-кишечного тракта возможно, по мнению авторов, в связи с действием перхлората. При таком лечении не было обнаружено значительных изменений элементов крови и не получено доказательств поражения печени, хотя некоторые больные принимали перхлорат калия до 52 недель. Поэтому авторы пришли к выводу, что перхлорат калия является эффективным средством для продолжительного предоперационного лечения базедовой болезни; особое значение он имеет для больных, которые сверхчувствительны или совсем не переносят препараты группы тиомочевины или иодиды.

Подтверждением вышеизложенного являются результаты исследований Клайнсорга и Крюскемпера[66], полученные на 15 больных гипертиреозом. При введении через рот от 0,8 до 1,2 *г* перхлората калия в сутки в течение 4,5 месяцев основной обмен приближался к нормальному, вес тела увеличился и содержание холестерина в крови возросло до нормального[67].

Влияние хлорной кислоты

Применение хлорной кислоты в качестве реагента в аналитической химии было рассмотрено в главах II и VII. Холодный 70—72%-ный водный раствор кислоты не обладает окислительными свойствами, он действует как сильная кислота и дает реакции, характерные для иона водорода. Горячая концентрированная кислота является сильным окислителем и хорошим обезвоживающим средством. Подобно другим сильным кислотам, хлорная кислота в виде жидкости, тумана и паров сильно разъедает кожу, глаза и слизистые оболочки. Степень поражения зависит от концентрации, температуры и времени контакта.

Хлорная кислота относится к первичным раздражающим кожу средствам, т. е к веществам, вызывающим дерматиты в случае прямого действия на нормальную кожу при значительных концентрации и количествах в течение достаточно длительного времени[40, 68]. Первичное кожнораздражающее вещество может также являться и сенсибилизатором—веществом, которое не обязательно вызывает видимые изменения кожи при первом контакте, но оказывает специфическое действие на кожу, так что через 5—7 дней или через больший промежуток времени в случае повтор-

ного контакта с тем же веществом и этой же или другой частью тела развиваются дерматиты[40, 68]. Хотя специально для хлорной кислоты, по-видимому, не описано случаев сенсибилизирования, не исключается, что оно возможно для некоторых людей.

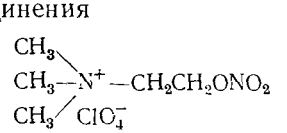
Так как хлорная кислота не очень летуча, в промышленности могут также встретиться такие поражения, как раздражение дыхательных путей вследствие вдыхания тумана или брызг, или тяжелые ожоги глаз и кожи при контакте с жидкостью. В литературе нет сведений о случайном приеме внутрь хлорной кислоты.

В ряде работ описаны меры предосторожности при работе с хлорной кислотой[69–73]. Подобно другим сильным кислотам, хлорную кислоту нельзя засасывать ртом в пипетку. В связи с необходимостью защиты глаз и кожи персонал, работающий с большими количествами хлорной кислоты, должен быть обеспечен защитными очками, резиновыми перчатками, резиновыми нарукавниками и защитными ботинками или туфлями с резиновыми носками. Во всех рабочих помещениях следует предусмотреть души и фонтанчики для промывки глаз. При случайном контакте с хлорной кислотой необходимо немедленно промывание глаз и кожи большим количеством воды в течение не менее 15 *мин*. При любом попадании хлорной кислоты в глаза необходима срочная медицинская помощь.

Требования, предъявляемые к упаковке, маркировке и перевозке $HClO_4$, рассмотрены в главе XI.

Влияние нитроэфира холин-перхлората

Фармакология нитроэфира холин-перхлората изучена Карром с сотр.[74]. Это стабильное, белое, кристаллическое вещество с температурой плавления 183 –189 °С; его легко можно перекристаллизовать из воды; растворимость нитроэфира в воде составляет 0,82 *г* в 100 *м* при 20 °С для 0,1%-ного раствора pH = 6—7. Структурная формула соединения



Закапывание двух капель 1%-ного раствора нитроэфира холин-перхлората в глаза кролику вызывает в течение 10 *мин* сильное сужение зрачков глаз (миоз), этому можно противодействовать введением атропина. Для сравнения следует отметить, что холин и нитрозохолин не вызывают миоз. При концентрации $1 : 10^5$ депрессорная активность равна половине активности ацетилхолина; данный эффект уничтожается атропином, но не холинэстеразой. Сокращающее действие на желудок лягушки (вне орга-

низма) оказалось больше, чем в случае ацетилхолина ($1 : 2{,}5 \times 10^5$).

Вливание препарата от 1 до 40 *мг*/100 *г* веса крысам в течение 1 *мин* вызывает хромодакриорею (кровавые слезы), уничтожаемую введением внутрь брюшины сульфата атропина (10 *мг*/100 *г*).

LD_{50}* (за 1 *ч*) для крыс при введении внутрь брюшины оказалось равным 25 *мг*/*кг* веса тела. Таким образом, нитроэфир холин-перхлората приблизительно в 10 раз более токсичен, чем ацетилхолин. Смерть после приема этого вещества наступала значительно быстрее, чем в случае ацетилхолина; судороги, которые появились через 3 *мин* (при смертельной дозе), продолжались не более чем 1 *мин*, были клоническими и характеризовались заметным эмпростотонусом.

Влияние перхлорилфторида

Перхлорилфторид ClO_3F включен в обзор, посвященный описанию биологического действия перхлоратов, после того как с помощью спектроскопических исследований[75–77] была установлена тетраэдрическая структура этого типа перхлоратов, характеризующаяся непосредственной связью атомов фтора и кислорода с хлором. Это, кажется, первый перхлорат, подвергшийся систематическому изучению на лабораторных животных для определения его токсичности; подобное исследование обеспечивает получение ценных данных, которые могут быть использованы для установления правил промсанитарии и перевозки ClO_3F и осуществления предварительной маркировки тары[1,78–81]. Химические и физические свойства перхлорилфторида рассмотрены в главе IV.

Грин с сотр.[82] и Кункель[83] сообщили о влиянии на грызунов и собак однократных и повторных окуриваний перхлорилфторидом. Измеренное количество газа из цилиндра подавалось при комнатной температуре в динамическую камеру. При однократном окуривании грызунов в течение 4 *ч* LC_{50}** оказалась равной 385 частям на миллион (1610 *мг*/*м*^{3})*** для самцов-крыс и 630 (2640 *мг*/*м*^{3})—для самок-мышей. Большинство животных умерло во время испытания или не позднее чем через 2 дня после него.

У собак, подвергшихся в течение 4 *ч* подобному однократному окуриванию перхлорилфторидом (концентрация 224—524 частей на миллион), развивались цианоз и одышка. При концентрации 451 части на миллион (за 4 *ч*) и 622 части на миллион (за 2,5 *ч*)

* LD_{50}—количество, которое убивает 50% животных исследуемой группы.

** Концентрация газа, убивающая 50% животных исследуемой группы в течение заданного времени воздействия.

*** При 25 °С и 760 *мм. рт. ст.* справедливо соотношение: 1 часть на миллион $= \frac{\text{молекулярный вес}}{24{,}45}$ *мг*/*м*^{3}.

у собак развивался цианоз, появлялись одышка, судороги и рвота. Эти животные погибали, если их после окуривания не лечили красителем метиленовым голубым. У всех собак после воздействия перхлорилфторида развивалась метгемоглобинемия, которая исчезала через 1—5 дней.

У грызунов, подвергавшихся 6 ч в день (5 дней в неделю) воздействию перхлорилфторида концентрацией 185 частей на миллион, смертность составила: для морских свинок—10 из 10 в течение 3 дней, для крыс—18 из 20 и для мышей—20 из 29 в течение 7 недель[82]. У всех животных обнаружены слабый цианоз и одышка: в некоторых случаях развивался экзофтальмоз. У крыс, действие на которых было изучено более детально, в течение первой недели воздействия развивалась метгемоглобинемия, но после второй недели воздействия содержание гемоглобина и метгемоглобина достигло нормы. Если эти подострые эксперименты повторяли через 5 недель при концентрации перхлорилфторида 100 частей на миллион, то погибала 1 из 20 крыс и 10 из 10 морских свинок в течение 2 недель, состав крови животных оказался таким же, какой был найден при концентрации 185 частей на миллион[83].

Помимо раздражения легких, метгемоглобинемии и уменьшения общего содержания гемоглобина в случае грызунов и собак, авторы[82] сообщают также о возрастании содержания фторидов в крови, гемосидерозе (увеличение гемолиза во время опыта) и увеличении селезенки. Другие исследователи описывают появление аналогичных симптомов при больших количествах перхлорилфторида[84, 85] или более тяжелые поражения при таком же окуривании, но в статической камере[85]. Воздействие ClO_3F на крыс и обезьян при небольшой концентрации (40 частей на миллион) в течение 3 месяцев вызывает увеличение селезенки и легких при некоторых указаниях на разрушение эритроцитов, хотя внешних симптомов поражения не обнаружено[86]. Несмотря на то, что по своему строению перхлорилфторид относится к перхлоратам, по физиологической активности в отношении образования метгемоглобина он, вероятно, более похож на хлорат. Окисление гемоглобина (Fe^{2+}) до метгемоглобина (Fe^{3+}) может происходить вне организма под влиянием ряда окислителей, но только хлорат способен вызывать этот эффект в организме[87]. Типичный случай образования метгемоглобина и разрушения эритроцитов под воздействием хлората описан Соллманом[87]. Однако Эйхлер[30], Каган[34] и Дюран[21] не обнаружили признаков образования метгемоглобина после введения перхлоратов натрия или калия.

По данным фирмы «Pennsalt Chemicals Corporation» в течение ряда лет работы с перхлорилфторидом в лаборатории и на производстве не отмечено несчастных случаев[88]. Говорят, что при

попадании на кожу ощущается пощипывание, но газ не вызывает раздражения кожи и глаз. Конечно, при соприкосновении с низкокипящей жидкостью (—46,8 °С) может произойти обмораживание

Следует указать[88], что, исходя из LC_{50}=385 частей на миллион (1610 *мг/м*^{3}) для крыс, при определении токсичности для человека перхлорилфторид был отнесен по классификации Ходжа и Стернера[1] к среднетоксичным веществам. Для сравнения надо отметить, что акрилонитрил и цианистый водород были отнесены к той же общей категории. До сих пор не установлена[89] предельно допустимая дневная ингаляционная доза (средняя весовая концентрация в единицу времени) или допустимый порог ДСК, при которой в течение нормального рабочего дня персонал может подвергаться повторяющемуся воздействию газа[90].

Элкинс[91], обобщая критерии, применявшиеся при установлении значения ДСК, рекомендует, чтобы при использовании только данных экспериментов на животных ДСК не превышала одной пятой от наинизшей концентрации, которая, как найдено, может вызывать серьезные поражения животных при продолжительном воздействии. Так, если согласно указанному выше, повторные окуривания животных в течение 3 месяцев столь малой дозой, как 40 частей на миллион перхлорилфторида, вызывают чисто патологические изменения[83], то ДСК, равная 1/5 от этой концентрации, может оказаться слишком большой. Кроме того, доказано возрастание содержания фторидов в крови грызунов, подвергшихся воздействию газа[82]. Если вести расчет ДСК на перхлорилфторид, основываясь на содержании фторидов в крови и соответствующих рекомендованных[90] предельно допустимых концентрациях (ДСК) для иона фтора (2,5 *мг/м*^{3}), то эта величина не должна превышать 3 частей на миллион (13 *мг/м*^{3}) для перхлорилфторида.

Таким образом, очевидно, что лица, соприкасающиеся с перхлорилфторидом, должны быть предохранены от вдыхания, попадания на кожу и приема внутрь ClO_3F.

В связи с тем что перхлорилфторид обладает слабым сладковатым запахом, различимым при концентрации в воздухе примерно 10 частей на миллион[88], этот запах может использоваться как сигнал для предупреждения воздействия, хотя не следует забывать о привыкании к запаху[92]. В настоящее время еще не выработаны аналитические методы определения малых количеств (несколько частей на миллион) ClO_3F в воздухе. Хотя данное соединение совершенно не поддается гидролизу под действием воды, оно быстро гидролизуется спиртовым раствором гидроокиси калия, и это может быть принято за основу при разработке точного метода определения фторидов в воздухе[93–96].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hodge, J. Sterner, Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart., **10**, 93 (1949).
2. B. Sjollema, Chem.-Ztg., **20**, 1002 (1896).
3. Maercker, Landw. Vers.-Sta., **52**, 34 (1899).
4. P. Caluwe, Orgaan Vereen Oudleerl. Rijks Landbouwschool, **12**, 103 (1900).
5. A. Lauffs, Dissertation at Königsberg, 1902, p. 29.
6. G. Stiehr, dissertation at Kiel, 1903, p. 114.
7. B. Sjollema, Chem. Weekbl. **1**, 125 (1904).
8. B. Sjollema, Chem. Weekbl., **1**, 201 (1904).
9. A. Verweij, Chem. Weekbl., **1**, 155 (1904).
10. A. Vandevelde, Chem. Weekbl., **1**, 410 (1904).
11. U. Alvisi, M. Orabona, Gazz. chim. ital., **42** (I), 556 (1912).
12. J. Maschhaupt, Direktie van den Landbouw, **1914**, 1.
13. F. Weiske, Wiss. Arch. Landw., Abt. A., Arch. Pflanzenbau, **4**, 366 (1930).
14. M. Yamasaki, J. Imp. Agr. Expt. Sta. (Japan), **1**, 305 (1930).
15. W. Cook, Can. J. Res., **15C**, 229 (1937).
16. W. Cook, Can. J. Res., **15C**, 520 (1937).
17. O. Owen, J. Pomol. Hort. Sci., **7**, 270 (1929).
18. R. Weaver, Plant Physiol., **17**, 123 (1942).
19. B. Åberg, Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden, **15**, 37 (1948).
20. I. Ekdahl, Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden, **15**, 113 (1948).
21. J. Durand, Bull. soc. chim. biol., **20**, 423 (1938).
22. L. Heidt, Proc. Acad. Arts Sci., **79**, 228 (1951).
23. Rabuteau. Gas. hebd., **1868**, No. 45.
24. L. Sabbatini, Arch. sci. med., **51**, 144 (1887).
25. R. Kerry, E. Rost, Arch. exptl. Path. Pharmakol., **39**, 144 (1897)
26. M. Messiny, Bol soc. ital. biol. sper., **4**, 185 (1929).
27. M. Messiny, Bol. soc. ital. biol. sper., **4**, 980 (1929).
28. C. Cartolari, Bol. soc. ital. biol. sper., **5**, 610 (1930).
29. G. Spagnol, Rev. sud-americana endocrinol. immunol. quimioterap., **16**, 1 (1933).
30. O. Eichler, Arch. exptl. Path. Pharmakol., **144**, 251 (1929).
31. G. Boehm, Biochem. Z., **209**, 489 (1929).
32. G. Boehm, Arch. exptl. Path. Pharmakol., **146**, 327 (1929).
33. T. Sollmann, «A Malual of Pharmacology», 8th ed., Philadelphia, W. B. Saunders Co., 1957, p. 992.
34. E. Kahane, Bull. soc. chim. biol., **18**, 352 (1936).
35. L. Bircumshaw, B. Newman, Proc. Roy. Soc. (London), 227A, 115 (1954).
36. Arsdell. Metal Finishing, **45**, № 10, 75 (1947).
37. T. Sollmann, «A Manual of Pharmacology», 6th ed., Philadelphia, W. B. Saunders Co., 1943, p. 990.
38. T. Sollmann, «A Manual of Pharmacology», 8th. ed., 1170, Philadelphia. W. B. Saunders Co., 1957, p. 1170.
39. N. Sax, «Dangerous Properties of Industrial Materials», revised ed., New York, Reinhold Publishing Corp., 1957, p. 991.
40. L. Schwartz, L. Tulipan, D. Birmingham, «Occupational Diseases of the Skin», 3rd ed., Philadelphia, Lea a. Febiger, 1957, pp. 45, 951.
41. L. Feinsilver, J. McName, F. McGrath, F. Oberst, «Inhalation Toxicity of Combustion Products of Perchlorate Fuel Propellants», Medical Division Research Report No. 20, Chemical Corp., U. S. Army Chemical Warfare Laboratories, 1950.

42. O. Carlson, швед. пат. 10362, 3/VII 1897 г.
43. L. Bircumshaw, B. Newman, Proc. Roy. Soc. (London), 227A, 228 (1955).
44. L. Bircumshaw, T. Phillip, J. Chem. Soc., **1957**, 4741.
45. B. Newman, Ministry of Supply, England, частное сообщение.
46. H. Elkins, «The Chemistry of Industrial Toxicology», 2nd ed., New York, John Wily a. Sons, Inc., 1952. p. 85.
47. E. Gray, A. M. A. Arch. Ind. Health., **19**, 479 (1959).
48. M. Barker, J. Am. Med. Assoc., **106**, 762 (1936).
49. J. Vanderlaan, W. Vanderlaan, Endocrinology, **40**, 403 (1947).
50. E. Astwood, Ann. N. Y. Acad. Sci., **50**, 419 (1949).
51. E. Astwood, J. Sullivan, A. Bissell, R. Tyslowitz, Endocrinology, **32**, 210 (1943).
52. G. Irwin, H. Vanvactor, M. Norris, J. Am. Med. Assoc., **148**, 5 (1952).
53. J. McKenzie, C. McKenzie, E. McCollum, Science, **94**, 518 (1941).
54. M. Stanley, E. Astwood, Endocrinology, **41**, 66 (1947).
55. J. Wyngaarden, B. Wright, P. Ways, Endocrinology, **50**, 537 (1952).
56. N. Halmi, R. Stuelke, M. Schnell, Endocrinology, **58**, 634 (1956).
57. N. Halmi, R. Stuelke, Endocrinology, **59**, 134 (1956).
58. J. Wyngaarden, J. Stanbury, B. Rapp, Endocrinology, **52**, 568 (1953).
59. H. Krüskemper, H. Kleinsorg, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exptl. Pathol. Pharmakol., **223**, 469 (1954).
60. H. Kleinsorg, H. Krüskemper, Klin. Wochschr., **32**, 702 (1954).
61. A. Breslavskiĭ, I. Simon, Problemy Endokrinol. i. Gormonoterap., **1**, № 3, 25 (1955).
62. H. Kleinsorg, H. Krüskemper, Naturwissenschaften, **41**, 362 (1954).
63. J. Stanbury, J. Wyngaarden, Metabolism, **1**, 533 (1952).
64. H. Brügel, Deut. med. Wochschr., **80**, 1305, 1311 (1955).
65. A. Godley, J. Stanbury, J. Clin. Endocrinol. a. Metabolism, **14**, 70 (1954).
66. H. Kleinsorg, H. Krüskemper, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exptl. Pathol. Pharmakol., **225**, 172 (1955).
67. H. Kleinsorg, H. Krüskemper, Deut. med. Wochschr., **80**, 578 (1955).
68. F. Patty, «Industrial Hygiene and Toxicology», 2nd ed., **1**, New York, Interscience Publishers, 1958, p. 143.
69. Association of Casualty and Surety Companies, «Perchloric Acid», Chemical Hazards Information Series C-44, 1953.
70. Factory Mutual Engineering Division, «Handbook of Industrial Loss Prevention», New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1959, p. 58.
71. E. Harris, Chem. Eng., **56**, № 1, 116 (1949).
72. Manufacturing Chemists' Association, «Perchloric Acid Solution», Manual Sheet SD-11, 1947.
73. National Safety Council, «Perchloric Acid», Date Sheet D-311.
74. C. Carr, F. Bell, W. Evans, J. Krantz, J. Pharmacol., **80**, 171 (1944).
75. D. Lide, D. Mann, J. Chem. Phys., **25**, 595 (1956).
76. D. Lide, D. Mann, J. Chem. Phys., **25**, 1128 (1956).

77. R. Madden, W. Benedict, J. Chem. Phys., 25, 594 (1956).
78. H. Campbell, «Interstate Commerce Commission Regulations», Tariff No. 10, New York, H. Campbell, Agent, 1957.
79. H. Elkins, «The Chemistry of Industrial Toxicology», 2nd, New York, John Wiley a. Sons, Inc., 1959, p. 13.
80. Manufacturing Chemists' Association, «Warning Labels», Manual L-1, 4th Revision, 1956.
81. F. Patty, Industrial Hygiene and Toxicology, 2nd ed., 1, New York, Interscience Publishers, 1958, p. 143.
82. E. Greene, R. Brough, A. Kunkel, W. Rinehart, «Toxicity of Perchloryl Fluoride», CWL Technical Memorandum 26-5, U. S. Army Cemical Warfare Laboratories, Jan. 1958.
83. A. Kunkel, p. 101 in «Transactions of the Symposium on Health Hazards of Military Chemicals» by K. Jacobson, CWL Special Publication 2-10, U. S. Army Chemical Warfare Laboratories, Aug. 1958.
84. H. Brieger, Jefferson Medical College, Philadelphia, Pa., unpublished work, cited by E. Greene et al., ссылка № 80.
85. Pharmacology Research Inc., Upper Darby, Pa., unpublished work, cited by E. Greene et al., ссылка № 80.
86. T. Sollman, «A Manual of Pharmacology», 8th ed., Philadelphia, W. B. Saunders Co., 1957, p. 980.
87. T. Sollman, «A Manual of Pharmacology», 8th ed., Philadelphia, W. B. Saunders Co., 1957, p. 1169.
88. Pennsalt Chemicals Corporation, «Perchloryl Fluoride», Booklet DC-1819, 1957.
89. H. Smyth, Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart., 17, 129 (1956).
90. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, «Threshold Limit Values for 1959», A. M. A. Arch. Ind. Health, 20, 260 (1959).
91. H. Elkins, «The Chemistry of Industrial Toxicology», 2nd ed., New York, John Wiley a. Sons, Inc., 1959, p. 246.
92. F. Patty, «Industrial Hygiene and Toxicology», 2nd ed., 1, New York, Interscience Publishers, 1958, p. 176
93. D. Dahle, R. Bonnar, H. Wichmann, J. Asoc. Offic. Agr. Chemists, 21, 459 (1938).
94. H. Elkins, «The Chemistry of Industrial Toxicology», 2nd ed., New York, John Wiley a. Sons, Inc., 1959, p. 335.
95. H. Willard, O. Winter, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 7 (1933).
96. N. Strafford, C. Strouts, W. Stubbings, «The Determination of Toxic Substances in Air», Cambrige, England, W. Heffer a. Sons, 1956, p. 156.

Глава XI

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕРХЛОРАТАМИ*

Как правило, хлорную кислоту и перхлораты следует считать опасными веществами; поэтому нужно учитывать вред, который они могут причинить людям и оборудованию при неправильной работе или при неосторожном обращении с ними. Однако рост применения указанных химикатов, обладающих очень ценными свойствами, показывает, что несчастные случаи происходят только при несоблюдении соответствующих мер предосторожности. Сведения и рекомендации, приведенные в этой главе, не имеют целью дать рецепт будущему потребителю хлорной кислоты или перхлоратов, которому он должен строго следовать, а скорее послужить основой для тщательной оценки возможных опасностей, применяемых процессов.

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Хлорная кислота стала предметом всеобщего внимания 20 февраля 1947 г., когда сильным взрывом в Лос-Анжелосе (США, Калифорния) на заводе фирмы «O'Connor Electro-Plating Corporation» были убиты 17 человек и разрушены 116 зданий; ущерб, причиненный взрывом, составил 2 млн. долларов. Газеты сообщали, что выделившиеся при взрыве продукты (туман) вызвали заболевания 1000 человек и привели к 64 смертельным случаям. В результате расследования причин катастрофы[1, 2] удалось выяснить, что произошел взрыв применявшейся для электрополировки алюминия смеси, состоящей из примерно 658 *л* 68—

---

* Приводимые в главе XI сведения характеризуют условия безопасной работы применительно к практике зарубежных предприятий и лабораторий. В условиях отечественной промышленности необходимо руководствоваться действующими правилами и нормами техники безопасности и промсанитарии.— *Прим. ред.*

72%-ной хлорной кислоты и 265 *л* уксусного ангидрида. Охлаждающая система емкости (материал—нержавеющая сталь, покрытие—фенольный пластик), как установили, была отключена.

Хлорная кислота находит огромное применение, и поэтому просто незаменима в аналитической химии, однако это весьма опасное соединение. Но хлорную кислоту, как и многие другие опасные вещества, можно употреблять в ряде случаев и в количествах от нескольких миллиграммов до сотен килограммов при условии, что свойства ее известны и опасность выявлена.

Физические и химические свойства безводной и водной хлорной кислоты описаны в главе II. Крайне раздражающее действие, которое хлорная кислота оказывает на кожу, глаза и слизистые оболочки, уже обсуждалось в главе X и здесь рассматриваться не будет.

Описания взрывов, вызванных хлорной кислотой, появлялись в литературе и до несчастного случая в 1947 г. в Лос-Анжелосе. В 1862 г. Роско[3] наблюдал, что при попадании одной капли безводной хлорной кислоты на кусочки древесного угля, бумаги и дерева, в эфир или спирт происходит сильный взрыв. Он отметил также взрыв безводной кислоты в процессе перегонки и даже в случае хранения в темноте при комнатной температуре в течение двух недель. Расплавленный моногидрат вызвал немедленное сгорание дерева или бумаги. Бертло[4] обращал внимание на выделение большого количества тепла при гидратации хлорной кислоты и разложение с взрывом как безводной кислоты, так и моногидрата. Бертло[4], Михаэль и Кон[5] сообщали также о реакции со взрывом между хлорной кислотой и окисляемыми веществами.

В 1936 г. Дейс[6] указал меры предосторожности в случае применения хлорной кислоты для химических анализов, отметив, что мало внимания при этом обращалось на возможность взрывов. Он, правда, привел только одну литературную ссылку; Хакль[7] смог привести несколько ссылок. Взрыв нагреваемого спиртового фильтрата при определении калия в форме перхлората Дейс[6] объяснял образованием нестабильного сложного эфира, этилперхлората, а Мейер и Шпорман[8] считали, что это происходит вследствие контакта кислоты с окисляемым материалом.

Каган[9, 10], изучив примерно 12 взрывов при проведении нескольких тысяч окислений органических веществ и биологических объектов рекомендует предварительно воздействовать азотной кислотой на наиболее легко окисляемую часть пробы, а затем разбавить всю пробу в инертной среде, например в большом избытке водной хлорной кислоты или в умеренном количестве серной кислоты. Балкс и Верман[11], с другой стороны, подтверждая возможность применения хлорной кислоты после азотной для разложения растительных проб, предостерегают от употребления

ее на животных тканях из-за взрыва, который произошел, когда объектом анализа была рыба.

Реакцию со взрывом висмута в чистом виде или в некоторых сплавах при воздействии хлорной кислоты Фихтер и Дженни[12] приписывают хлорноватой кислоте или двуокиси хлора. Однако Никольсон и Риди[13] не нашли доказательств присутствия указанных двух соединений, не был также взрывчатым материалом перхлорат висмута, проба которого оказалась стабильной при обычных температурах и только слегка разлагалась при сжигании. Казалось, что взрывоопасным является темная пленка, которая образовывалась на металле, но попытки изолировать нестабильный продукт не имели успеха. Опасность использования электролитов для полировки висмута или его сплавов была обнаружена Мечантом[14], который не нашел соответствующих указаний в литературе по электролитической полировке.

Дитц[15] установил, что взрывы, происходящие при применении 72%-ной хлорной кислоты для определения хрома в стали, очевидно, объясняются образованием смеси паров хлорной кислоты и водорода. Эта смесь паров может взрываться при каталитическом действии частиц стали. Присутствие стальных стружек снижает температуру взрыва таких смесей с 400 до 215 °С, а добавление небольших количеств воды для поддержания температуры кипения в интервале 150—160 °С (примерно 60%-ная кислота) предохраняет от образования взрывчатой газовой смеси. Водная (72%-ная) кислота одна, в отсутствие горючих материалов, совершенно безопасна.

Последующие сообщения о соблюдении осторожности при работе с хлорной кислотой были опубликованы Дейсом[16] и Мейером[17]; Габирш[18] описал разрушение лаборатории от внезапного загорания деревянного изделия, насыщенного хлорной кислотой. Однако Риди[19] в обзоре применения хлорной кислоты в качестве аналитического реактива не обратил внимания на ее взрывоопасность и отметил только, что концентрированная кислота вполне стабильна, не взрывает при ударе или в других случаях. Кроме того, он писал: «Хлорная кислота является обезвоживающим агентом и обугливает дерево и некоторые целлюлозные материалы путем извлечения воды. Вполне естественно, что интенсивность этого воздействия изменяется с температурой».

Катастрофа на заводе фирмы «O'Connor Electro-Plating Corporation» оказала решающее влияние на переоценку возможных причин пожаров и взрывов, вызываемых хлорной кислотой, и средств их предупреждения.

Смит[20] отметил, что опасность, связанная с применением хлорной кислоты, «является результатом недостаточного знакомства с различными ее свойствами».

Гаррис[21] изучил сообщения об 11 пожарах и взрывах с участием хлорной кислоты, которые были отмечены в 1936—1948 гг., и сделал вывод, что они произошли в следующих случаях:

1. Выпаривание проб с хлорной кислотой в лабораторных вытяжных шкафах общего пользования, в которых скоплялись осадки органических материалов.

2. Попадание хлорной кислоты на пористый материал, например на опилки или ветошь, который в дальнейшем загорается или взрывает.

3. Контакт горячей концентрированной $HClO_4$ с органическими материалами. Особенно опасны спирты и целлюлоза.

4. Смешивание растворов хлорной кислоты и сильных обезвоживающих агентов (уксусный ангидрид, серная кислота).

Для безопасного обращения с малыми (в лаборатории) и большими количествами хлорной кислоты Гаррис[21] в основном советует руководствоваться теми же рекомендациями, которые приводит фирма «Factory Mutual Engineering Division» (см. ниже). Кроме того, обзоры несчастных случаев, вызванные неосторожным обращением с хлорной кислотой, составили Хикита и Асаба[22], Муре и Мюнш[23]. Обзоры свойств хлорной кислоты и рекомендации по безопасному обращению с ней были также опубликованы Батоном и Прейлем[24], Марушем[25] и Соберсом[26]. Эти исследователи в основном согласны с Гаррисом относительно причин пожаров и взрывов, происходящих в присутствии хлорной кислоты. К этим причинам относятся: а) нестабильность чистой безводной и водной хлорной кислоты при различных условиях; б) обезвоживание водной хлорной кислоты и в) реакции между хлорной кислотой и другими соединениями с образованием нестабильных продуктов.

Стабильность хлорной кислоты

Важно установить ясное различие между безводной хлорной кислотой и 70—72%-ным или более разбавленным водным раствором хлорной кислоты, который обычно поступает в продажу. Водные растворы можно концентрировать при атмосферном давлении до азеотропа, кипящего при 203 °С (760 *мм рт. ст.*) и содержащего 72,4 вес. % $HClO_4$. Отгонка азеотропного раствора при атмосферном давлении сопровождается его некоторым разложением с выделением хлора, окислов хлора и кислорода. При снижении давления (от 2 до 7 *мм рт. ст.*) концентрирование раствора может быть продолжено до состава, соответствующего дигидрату $HClO_4 \cdot 2H_2O$ и содержащего 73,6% кислоты (температура плавления —17,8 °С). Свойства других возможных гидратов описаны в главе II. Моногидрат (температура плавления

49,9 °С)[27], который можно получить разбавлением безводной кислоты водой или дигидратом, хранился в течение нескольких лет в запаянных капсюлях, не обесцвечиваясь и не разлагаясь[28]; однако он очень активен и, как отмечалось выше, вызывает самопроизвольное загорание дерева или бумаги[3].

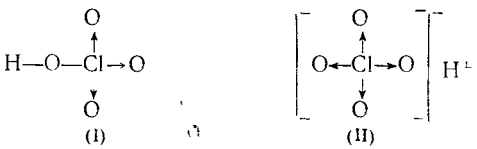
Безводную хлорную кислоту можно получить с хорошим выходом (до 75%) путем обезвоживания водной кислоты дымящей серной кислотой, с последующей отгонкой под вакуумом[28]. Безводная кислота разлагается, иногда со взрывом[3], при кипении под атмосферным давлением, но она перегоняется без разложения при 16 °С и 18 *мм рт. ст.*[29]. Температура кипения кислоты[29] при 760 *мм рт. ст.* равна 130 °С (получена экстраполяцией), температура плавления[28, 29] составляет —112 °С.

Зиновьев[30] приписал успешную отгонку безводной хлорной кислоты из смеси с серной кислотой при атмосферном давлении периоду индуцирования. Иначе говоря, перегонка может быть проведена при температурах выше температуры разложения при условии, что время перегонки меньше периода индуцирования. Однако, поскольку длительность периода индуцирования неизвестна, вряд ли можно считать это средством уменьшения опасности термического разложения хлорной кислоты со взрывом.

При хранении даже в темноте безводная кислота частично окрашивается вследствие появления продуктов разложения; в этих условиях может произойти самопроизвольный взрыв. По сообщению Миссана и Сухотина[31] 97%-ная хлорная кислота разлагается даже при комнатной температуре с выделением кислорода, двуокиси и трехокиси хлора; добавление в качестве стабилизатора 1% хлоральгидрата предупреждает образование окислов. Смит[28] указывает, что безводную хлорную кислоту можно хранить без разложения со взрывом в течение 30—60 суток при температуре жидкого воздуха; при этом окрашивания от продуктов разложения не происходит. Чистые пробы не взрываются при обычных температурах примерно в пределах 30 суток[28], хотя слегка загрязненный материал может взорваться быстрее[3]. Если нужно приготовить безводную хлорную кислоту, которую нельзя использовать в ближайшее время, Смит[28] рекомендует хранить ее в виде кристаллического моногидрата, добавив рассчитанное количество 72%-ной кислоты. Если при хранении безводная хлорная кислота окрашивается в янтарный или более темный цвет, ее следует немедленно разбавить водой и вылить. Безводная кислота ни в коем случае не должна соприкасаться с органическими веществами: спиртами, древесиной, бумагой, каучуком, пластмассами, хлопком, пробкой и т. д.

Нестабильность безводной хлорной кислоты может быть связана с ее асимметричной, ковалентной формой (I), в противопо-

ложность водной (77%-ной) кислоте, которая находится полностью в ионной форме (II)[32, 33]:



(I) (II)

При добавлении воды к безводной кислоте линии Рамана, соответствующие аниону ClO_4^- (II), появляются впервые при концентрации 97% $HClO_4$, а линии, отвечающие $HClO_4$ (I), присутствуют до тех пор, пока содержание кислоты не станет равно 77%. В связи с тем, что моногидрат $HClO_4 \cdot H_2O$, или $[H_3O]^+ \cdot ClO_4^-$, соответствует 85%-ной кислоте, расплавленный перхлорат оксония должен содержать часть соединения в ковалентной форме.

Хотя, как было указано выше, при перегонке под атмосферным давлением происходит некоторое разложение азеотропного раствора, содержащего 72,4% $HClO_4$, растворы водной хлорной кислоты стабильны по отношению к теплу, нагреванию и детонации. Водные растворы, содержащие менее 75% $HClO_4$, могут храниться без изменения бесконечно долго при обычных температурах. Растворы, содержащие до 60% $HClO_4$, выставлялись в закрытых пробирках на несколько недель на солнечный свет, при этом никаких изменений визуально не было найдено[34]. При обычных температурах водная кислота не является окислителем—ее свойства характерны для концентрированной кислоты и связаны с реакцией иона водорода. Однако горячая концентрированная кислота действует как сильный окислитель, в результате происходит восстановление аниона перхлората. Момент, во время которого наступает переход от одних свойств к другим, зависит от рассматриваемой системы[24].

Дитц[15] не наблюдал взрыва при отгонке 60%-ной технической хлорной кислоты из колбы и нагревании остатка до температуры размягчения стекла. Точно так же введение электрической дуги в раствор кипящей хлорной кислоты вызвало только слабые местные хлопки. Не произошло также детонации кипящей 72%-ной хлорной кислоты и при воздействии фульмината ртути или азида свинца. Дитц сделал вывод, что 72%-ная кислота безопасна в отсутствие горючих соединений. При подобном же исследовании Эллиоту и Брауну[34] не удалось путем воздействия электрической искры зажечь 60%-ную хлорную кислоту или вызвать детонацию ее; аналогично проба 60%-ной кислоты, замороженная в стальном цилиндре и уплотненная стальным поршнем, не зажигалась при падении на нее с высоты 300 *см* груза весом 5 *кг*

По всей вероятности, указания Муре и Мюнша[23], что 62%-ная кислота взрывает под влиянием инициирующей детонации, относятся к смесям кислоты с уксусным ангидридом (см. ниже).

Обезвоживание водной хлорной кислоты

Одно время смеси хлорной кислоты с уксусным ангидридом широко применялись для электрополировки металлов[35]. Мечант[14] предупреждал о взрывчатости таких смесей, и действительно произошел ряд взрывов[1, 36–38], в том числе, как уже говорилось, на заводе фирмы «O'Connor Electro-Plating Corporation».

Калориметрические измерения[39] тепла, выделяющегося при смешивании водной хлорной кислоты с уксусным ангидридом в ледяной уксусной кислоте (20,6±1,8 *ккал/моль*), дают результаты, соответствующие разности между теплотами гидратации уксусного ангидрида (34,8 *ккал/моль*) и 69%-ной хлорной кислоты (16,4 *ккал/моль*). Это может быть объяснено при предположении, что уксусный ангидрид обезвоживает $HClO_4$, причем образуется раствор безводной хлорной кислоты в уксусной кислоте:

$$2{,}5(CH_3CO)_2O + HClO_4 \cdot 2{,}5H_2O \longrightarrow 5CH_3COOH + HClO_4 + 18{,}4\ ккал$$

Наиболее взрывчатой смесью будет та, в которой произойдет полное сгорание:

$$CH_3COOH + HClO_4 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + HCl$$

Энергия, освобождающаяся в результате подобного сгорания (1250 *кдж/кг*), того же порядка, что и для нитрата целлюлозы и нитроглицерина. Температура взрыва равна примерно 2500 °С, а скорость детонации[1, 37, 38] достигает 5000—7000 *м/сек*. Батон и Прейль[94] показали, что эквимолекулярные количества хлорной и уксусной кислот почти мгновенно выделили бы 5 *моль* газа (или 112 *л*) при нормальных температурах и давлении. В случае идеального газа объем при 2500 °С был бы равен 1137 *л*, т. е. на 1 *г* смеси выделилось бы около 7 *л* газа.

Смеси хлорная кислота—уксусный ангидрид—уксусная кислота

Жаке с сотр.[36–38] подробно изучили опасные свойства различных смесей хлорной кислоты, уксусного ангидрида и уксусной кислоты которые широко применяются в ваннах для электрополировки. Обзор химических свойств этих смесей и применения их для ацетилирования был составлен Батоном и Прейлем[24].

Для смесей 100%-ного уксусного ангидрида и 62,7%-ной хлорной кислоты (плотность 1,590 *г/см*^{3} при комнатной температуре)

Жаке с сотр. установили следующее:

1. При добавлении хлорной кислоты к уксусному ангидриду выделяется больше тепла, чем при смешении в обратном порядке. Однако взрыва не происходит, в каком бы порядке ни смешивались кислоты, при условии, что уксусный ангидрид и хлорная кислота перемешиваются очень быстро, даже если состав смеси соответствует составу, нужному для полного сгорания. Наибольшую опасность в данном случае представляет возможность разбрызгивания работающим горячей кислоты; найдено, что добавление кислоты к ангидриду менее опасно.

2. Наиболее чувствительна к воспламенению смесь, состав которой соответствует составу, нужному для полного сгорания (эквимолекулярные соотношения хлорной и уксусной кислот, или 68 объемных частей хлорной кислоты плотностью 1,59 *г/см*^{3} на 32 части уксусного ангидрида); она детонирует при добавлении 0,6 *г* фульмината ртути. Чувствительность смеси к воспламенению снижается с увеличением содержания уксусного ангидрида; смеси, содержащие менее 57 объемн. % хлорной кислоты, не детонируют. Действительно, смесь, содержащая достаточное количество уксусного ангидрида для поглощения всей воды (24,3 объемных части хлорной кислоты плотностью 1,59 *г см*^{3} на 75,7 части уксусного ангидрида), не детонирует при введении 50 *г* пентаэритритолтетранитрата. Добавление воды также снижает чувствительность: смесь не детонирует даже в том случае, когда соотношение кислоты (плотность 1,5 *г/см*^{3}) и ангидрида отвечает составу нужному для полного сгорания.

3. При испытании чувствительности к удару смеси, составленной в соотношениях, обеспечивающих полное сгорание, проба жидкости (примерно 34 *мг*) в металлической капсюле взрывается в 50 случаев из 100 при падении груза весом 1 *кг* с высоты 1,4 *м*. Поскольку остается жидкий остаток, можно сделать вывод, что удар инициирует местное разложение, не передаваемое через жидкость. При падении груза весом 30 *кг* с высоты 3,5 *м* на колбу с 5 *мл* смеси дым не выделяется и не слышно шума взрыва.

4. Проволока, нагретая электричеством до красного каления, зажигает пары, выделявшиеся при нагревании смеси, содержащей более 60% уксусного ангидрида, но взрыва не происходит при погружении проволоки как в пары, так и в жидкость. При внесении нагреваемой смеси в пламя, смесь с большим содержанием уксусного ангидрида воспламеняется при температуре кипения, с увеличением содержания хлорной кислоты воспламенение затрудняется; состав смеси, соответствующий составу, нужному для полного сгорания, вообще не горит. Эти результаты заставили авторов предположить, что короткое замыкание в жидкости или парах в ванне для электрополировки может вызвать воспла-

менение ванны, но не взрыв, хотя сгорание достаточно больших количеств веществ может окончиться взрывом.

5. Растворы, содержащие 37 и 5,3 объемн. % $HClO_4$ с примесью железа и алюминия, не могут взорваться при инициировании детонации фульминатом ртути.

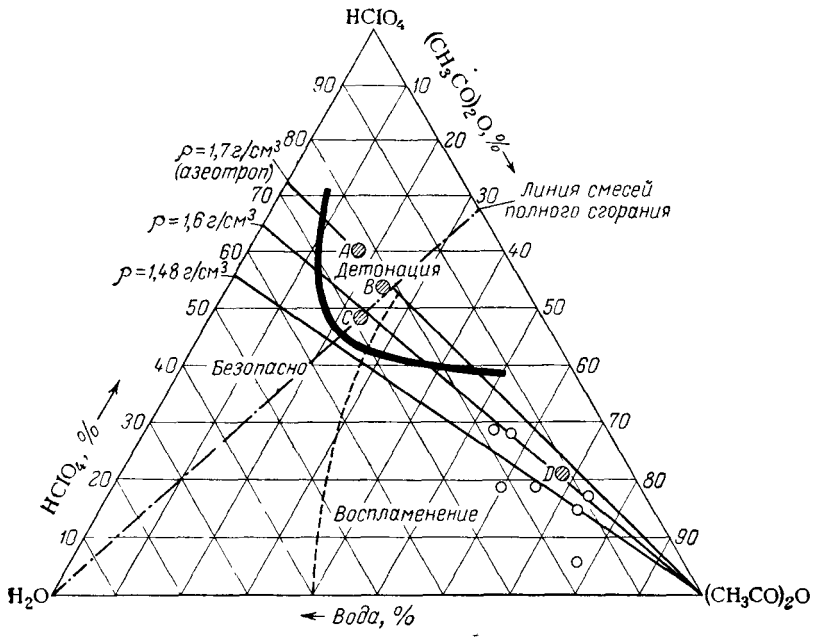


Рис. 15. Треугольная диаграмма для смесей хлорная кислота—уксусный ангидрид—уксусная кислота (по данным Жаке[36]).

6. Раствор для полировки изделий, нагретый до 60 °С, воспламеняется при добавлении тонких древесных стружек (одновременное воздействие местного перегрева от короткого замыкания и органической примеси приводит к взрыву).

Жаке[36] обобщил эти важные результаты, построив треугольную диаграмму (рис. 15). Здесь вершины соответствуют 100%-ным хлорной кислоте и уксусному ангидриду и воде (внесенной хлорной кислотой без учета обезвоживания уксусным ангидридом). Смеси, чувствительные к детонации, расположены в области, которая ограничена кривой. Смесь полного сгорания (66 объемн. % 72%-ной хлорной кислоты и 34 объемн. % уксусного ангидрида), представленная точкой *C*, так же как и смесь,

взорвавшаяся на заводе в Лос-Анжелосе (75 объемн. % 72%-ной кислоты и 25 объемн. % уксусного ангидрида), представленная точкой *A*, находятся в этой области. Необходимо отметить, что смесь (точка *B*), которая взорвалась в лаборатории при 60 °С в присутствии ацетобутирата целлюлозы[1, 2], имеет состав, нужный для полного сгорания. В зону воспламенения, но вне зоны детонации, попадают смеси (белые кружки), соответствующие составу обычных ванн для электрополировки[36, 39], и одна смесь (точка *D*), в которой вся вода, введенная с хлорной кислотой плотностью 1,6 *г/см*^{3}, поглощена уксусным ангидридом.

Смеси хлорной кислоты с другими веществами

Как указано выше, загрязнение хлорной кислоты другими веществами может вызвать воспламенение или взрыв смеси. К этому особенно чувствительна безводная хлорная кислота (в добавление к ее способности разлагаться со взрывом даже в чистом состоянии[3, 4, 28]). Водная хлорная кислота может вызывать при соответствующих условиях пожары и взрывы[21].

При применении хлорной кислоты для работы с металлами также следует соблюдать некоторые меры предосторожности; например, уже отмечали взрывчатость смеси хлорной кислоты с висмутом[12–14] и каталитическое действие частиц стали, заключающееся в снижении температуры взрыва смесей паров хлорной кислоты и водорода[15].

Однако главной причиной несчастных случаев является, вероятно, контакт хлорной кислоты с окисляемыми органическими материалами, что приводит к разложению кислоты[17, 21] или образованию нестабильного органического перхлората, например этилперхлората[6]. Полезное применение этого свойства описано в американском патенте[40], где предлагается метод произведения поверхностных взрывов путем детонации смесей 68—72%-ной хлорной кислоты с гликолями, эфирами гликолей, кетонами и спиртами.

Перхлораты металлов и органические перхлораты будут рассмотрены в этом разделе далее; здесь мы рассмотрим реакции хлорной кислоты с органическими веществами, которые можно рассматривать как примеси, так как они широко распространены.

Эллиот и Браун[34], а также Льюис[41], стремясь собрать количественные данные о взрывчатости смесей хлорной кислоты с органическими соединениями, провели большое количество исследований для определения их чувствительности к инициированию теплом, ударом, искрой, пламенем и взрывом.

Эллиот и Браун смешивали водную хлорную кислоту с различными органическими веществами, с которыми кислота может слу-

чайно прийти в соприкосновение. В большинстве случаев хлорную кислоту брали в таких количествах, которые были достаточны для полного окисления других компонентов смеси. Состав различных смесей представлен в табл. 31.

Таблица 31

Состав смесей хлорной кислоты с различными материалами[34]

Материал	Количество кислоты на 1 *г* материала, *г*	
	100%-ная кислота	60%-ная кислота
Бумага	2,2	3,67
Каучук	6,1	10,2
Кизельгур, пропитанный маслом	6,13	10,2
скипидаром	5,85	9,75
Линолеум	3*	5*
Мука древесная	2,58	4,3
Пек легколетучий	4,5*	7,5*
труднолетучий	5	8,33
Пыль угольная	5*	8,3*
Сажа ламповая	4,71	7,85
Сахар	2	3,33
Сера	1,78	2,97
Стружка древесная	2,58	4,3
Хлопок	2,11	3,52

* Ориентировочно

Результаты медленного нагревания (температура воспламенения) смесей водной хлорной кислоты с указанными веществами (см. табл. 31) приведены в табл. 32.

В данной серии опытов маленькую стеклянную пробирку с примерно 0,3 *мл* пробы помещали в углубление стального блока и нагревали на электрической плитке от 40 до 200 °С, при этом отмечали время и температуру воспламенения (включая детонацию). Эллиот и Браун пришли к выводу, что концентрация применяемой хлорной кислоты не оказывает большого влияния на температуру воспламенения и смеси, содержащие 40%-ную кислоту, загораются так же легко, как и смеси с 60%-ной кислотой. Смеси хлорной кислоты и серы, а также смеси угля и 40 или 60%-ной кислоты не воспламенялись. Как правило, добавление

Таблица 32

Температура воспламенения смесей водной хлорной кислоты с различными веществами

Материал	Концентрация $HClO_4$ %	Без железа			0,2 *г* железа			0,4 *г* железа		
		$t_{воспл.}$ °C	время *мин*	примечание	$t_{воспл.}$ °C	время *мин*	примечание	$t_{воспл.}$ °C	время *мин*	примечание
Бумага	40	157	20,5	в	149,5	17	в, д	151,5	18	с, д
	60	173	30	в	127	10	в	127,5	10,5	в
	70	(196)	60	н	118,5	9	в	125	10	в
Каучук	40	171	23	в	(198)	80	н	(198)	80	н
	60	170	42	в	(200)	65	н	(200)	65	н
	70	161,5	19	в	(196)	60	н	(196)	60	н
Кизельгур, пропитанный маслом	40	(190)	45	н	(190)	45	н	(190)	45	н
	60	165	33	д	147,5	16	г, в	133	12	в
	70	(180)	50	н	137,5	13,5	в	137,5	13,5	в
скипидаром	40	(195)	65	н	(195)	65	н	(195)	65	н
	60	160	28	в	136,5	13	в	141,5	12,5	в
	70	149,5	18	в	135	13,5	в	132,5	12,5	в
Линолеум	40	167	23	в, сд	173,5	28,5		181,5	35	в
	60	165,5	42	в, зд	(200)	65	н	(200)	65	н
	70	118	8	сд	118,5	7	сд	124,5	8,5	д
Мука древесная	40	171	27	зд	161	23	сд	162	22,5	сд
	60	169	29,5	в, зд	136	14	зд	122	9	сд, зд
	70	155	19,5	сд	108,5	8	зд	122	10,5	зд
Пек легколетучий	40	176	39,5	в, сд	(189)	62	н	(190)	57	н
	60	118,5	7,5	в, зд	—	—	—	88,5	4	в
	70	(200)	67	н	(200)	67	н	(200)	65	н
трудолетучий	40	(190)	67	н	(196)	57	н	(198)	80	н
	70	180	40	в	(200)	67	н	(200)	67	н
Пыль угольная	40	(200)	56,5	н	(200)	56	н	(200)	56	в
	60	(195)	65	н	108,5	7,5	в	89,5	4,5	в
	70	188	43	в	(200)	6,5	н	200	65	в
Сажа ламповая	40	176,5	37,5	в	(190)	50	н	(190)	50	н
	60	—	—	—	171	27	в	—	—	—
	70	(195)	60	н	170	26	сд	171	26,5	сд
Сахар	40	—	—	—	154,5	21,5	в	154,5	21,5	в
	60	175,5	31	в, зд	126	10,5	в, д	115,5	8,5	в
	70	174,5	31	в, зд	115,5	9,5	в, д	125	12	зд
Сера	40	(200)	57	н	145	15	в	(200)	57	н
	60	(195)	65	н	(166)	19	н	143	13	—
	70	(190)	58	н	(190)	58	н	(190)	58	н, в
Стружка древесная	40	171	26,5	зд	151	17	в	146	18	в
	60	188	60	н	130,5	10	в	122,5	8,5	в
	70	164	24	н, в, сд	117	9	в	121,5	10,5	в
Хлопок	40	170,5	25,5	сд, зд	144	14,5	в	151,5	17	в
	60	170	31	в	124	9,5	в	119,5	8,5	в
	70	(198)	50	н	132,5	11,5	в	130	11	в

Примечания:

1. Средние значения были вычислены по $t_{воспл.}$ для 2—5 одновременных опытов (проведенных Эллиотом и Брауном[34]), в которых происходило воспламенение, исключая случаи, оговоренные в п. 2.
2. Величины в скобках—максимальные температуры (достигнутые при определениях), до которых воспламенения не было.
3. Условные обозначения: в—воспламеняется; н—не воспламеняется; сд—слабая детонация; зд—значительная детонация. Присутствие одновременно нескольких обозначений свидетельствует о том, что контрольные опыты привели к различным результатам.

шариков железа к смеси снижало температуру воспламенения; это было особенно заметно в пробе угля с 60%-ной кислотой, которая в отсутствие железа не воспламенялась при 200 °С, но при добавлении 0,4 *г* железа загорелась при 90 °С. Влияние железа было максимальным при наибольшей концентрации кислоты, однако количество железа решающей роли не играло. Добавление стружек цинка, активного никелевого катализатора или гидроокиси железа (III) не оказывало заметного влияния на температуру воспламенения смеси хлорной кислоты с древесной мукой, угольной пылью или легколетучим пеком.

Подобные же пробы хлорной кислоты и окисляемого материала нагревались быстро и с лучшей теплопередачей при вставлении пробирок в углубление в стальной плите, температура которой поддерживалась в пределах 170 °С при помощи масляной бани. Температура воспламенения, достигаемая по этому методу, была та же, что и в опытах с медленным нагреванием смесей. Разница заключалась в том, что быстро нагреваемые пробы скорее детонировали, чем загорались, в то время как при медленном нагревании наблюдалось обратное явление. Добавление сурика (Pb_3O_4) к различным пробам не оказывало влияния на температуру воспламенения.

Сгорание смесей органических веществ с 60%-ной хлорной кислотой изучалось на неуплотненных и уплотненных образцах. В первом случае детонации не происходило ни при сжигании древесных стружек, пропитанных хлорной кислотой, ни для стехиометрических смесей 60%-ной кислоты с древесной мукой на поверхности стали, свинца или олова. Во втором случае аналогичные пробы (весом 50 *г*) тех же смесей хлорной кислоты и древесной муки помещали в патрон из свинцовой фольги, уплотняли маленькой трубкой и поджигали нихромовой проволокой, нагреваемой в патроне до красного каления. Когда высверленное отверстие было открыто, проба полностью сгорала за 1 *мин*, что сопровождалось треском и выделением газов. Если отверстие было почти полностью закрыто металлической диафрагмой различной прочности на разрыв при давлении 35,15 *кг/см*^{2}, через 20 *мин* после начала горения происходила слабая детонация; при полном закрытии более прочными диафрагмами через 5 *сек* после начала горения происходила сильная детонация.

Пробы 0,5 *г* под действием электрической искры на керамической плите сгорали полностью за 10—60 *сек*, но детонировали лишь смеси, содержащие 40—60%-ную хлорную кислоту.

Эллиот и Браун, применяя смеси хлорной кислоты со всеми материалами (за исключением пека), приведенными в табл. 32, проверяли их чувствительность к удару, помещая пробы между предметными стеклами микроскопа. Смеси сахара или смазоч-

ного масла с 60%-ной кислотой были чувствительны к удару, произведенному грузом весом 17 *кг*, падающим с высоты 300 *см*, остальные смеси, содержащие 40 или 60% $HClO_4$, на такой удар не реагировали. Детонацию смесей 70%-ной кислоты с угольной пылью, древесными стружками, маслом, бумагой, серой и древесной мукой можно было инициировать грузом в 5 *кг*, падающим с высоты 50—300 *см*. Необработанный хлопок, смешанный с 70%-ной кислотой, оказался менее чувствителен (груз весом 17 *кг* при падении с высоты 300 *см* вызывал детонацию пробы 5 раз из пяти попыток); детонацию ламповой сажи инициировать не удалось (максимальный удар 17 *кг*/300 *см*). При нагревании древесных стружек с 40%-ной кислотой в течение 6 *ч* при 54,5 °С можно было вызвать детонацию смеси падением груза в 17 *кг* с высоты 200 *см*; дальнейшее нагревание, однако, снижало чувствительность к удару.

Для сравнения смесей хлорной кислоты с окисляемыми соединениями ниже приведены температура воспламенения и чувствительность к удару (отсутствие детонации при падении груза с максимальной высоты) некоторых обычных взрывчатых веществ:

	$t_{воспл.}$ °С	Чувствительность к удару *кг/см*
Фульманит ртути	260	2/4
Тринитротолуол	365	5/70
Черный порох	370	2/100
Динамит, пропитанный 40%-ным нитроглицерином	275	24/25
Пикриновая кислота	360	2/30

При применении аппарата для испытания трением («железный башмак») воспламенения смесей 70%-ной хлорной кислоты с древесными стружками, бумагой, древесной мукой и бумагой с 50% стекла не произошло.

Попытки вызвать детонацию смесей, содержащих 50 и 40%-ную кислоту инициированием взрыва в стеклянных бутылях детонатором № 8 не увенчались успехом, но смесь 60%-ной хлорной кислоты с древесной мукой детонировала с такой же силой, что и тринитротолуол[34]. Для лучшего сравнения с силой взрыва тринитротолуола был использован большой баллистический прибор и применены детонаторы № 6, инициирующие детонацию проб, содержащих смесь 60%-ной кислоты с древесной мукой или хлопком (проба в 100 *г*, замазана 800 *г* огнеупорной глины). Ампли-

туда качания прибора (в *см*) в этих опытах составляла:

Тринитротолуол	25,6
Хлопок	24,4
Древесная мука	
стехиометрическая смесь . .	27
90% O_2 (от теории)	26.8
80% O_2	25,7
50% O_2	23,5

Детонацию смесей хлорной кислоты с ламповой сажей и углем нельзя инициировать детонатором № 6. Скорость детонации смеси 60%-ной хлорной кислоты с древесной мукой составляла 3000 *м/сек*. При легком сжатии смеси в трубке возросшая плотность вызывала значительно большую скорость детонации, которая соответствовала скорости взрыва 5000—7000 *м/сек* для стехиометрической смеси хлорной и уксусной кислот[36].

Стехиометрическая смесь 10, 40 и 60%-ной хлорной кислоты с древесной мукой или древесными стружками была подвергнута в закрытых стеклянных трубках воздействию солнечного света в течение 29 дней; визуально не обнаружено протекания интенсивной химической реакции или процесса разложения. Солнечный свет не оказал также влияния на температуру воспламенения проб, которые в дальнейшем медленно нагревали, как описано выше.

Техника безопасности при работе с хлорной кислотой

В связи с опасностью внезапного разложения со взрывом при хранении и бурной реакции со следами примесей было решено, что безводную хлорную кислоту следует получать *только* при абсолютной необходимости для исследовательских целей в очень малых количествах и с соблюдением особых предосторожностей. Безводная кислота должна храниться при возможно более низких температурах в течение минимального времени и не должна соприкасаться с окисляемыми веществами. Перегонку (если она требуется) следует производить при 16 °С в вакууме (остаточное давление 18 *мм рт. ст.*).

Перед приготовлением безводной хлорной кислоты надо получить разрешение специальных органов. В США комиссия «U. S. Interstate Commerce Commission»[42] запрещает перевозку хлорной кислоты при концентрации ее свыше 72%, и в большинстве североамериканских штатов применяют предписания этого органа для контролирования перевозок материалов, представляющих опасность. В Калифорнии[43] требуется, чтобы, за исклю-

чением случаев использования малых лабораторных количеств $HClO_4$ (0,454 *кг*), методы и процессы, предлагаемые для применения хлорной кислоты или ее гидратов, представлялись на утверждение в отдел «Division of Industrial Safety». Правилами обращения с опасными химикатами в Лос-Анжелосе[14] специально запрещено «при любых условиях» производство безводной хлорной кислоты, ограничено употребление растворов с концентрацией более 72 вес. % $HClO_4$ «для исследовательских и учебных целей» в химических лабораториях и указано на необходимость получения разрешения от отдела «Fire Department» на каждый опыт с использованием хлорной кислоты, за исключением лабораторных количеств.

Не подлежит сомнению, что водная хлорная кислота с концентрацией 72% и меньше является важным аналитическим реагентом и ее безопасно применяли при многих тысячах анализов. Однако изредка происходящие несчастные случаи указывают на необходимость частого напоминания простых, но необходимых мер предосторожности. Ниже приведены рекомендации по технике безопасности при применении хлорной кислоты в химическом анализе[45].

Контакт растворов хлорной кислоты с окисляемыми (горючими) материалами или обезвоживающими агентами может вызвать пожар (взрыв). Лица, применяющие указанную кислоту, должны знать о связанной с ней опасности, поэтому в инструкции по технике безопасности должны быть включены следующие правила:

а) при разбрызгивании $HClO_4$ немедленно удалить ее тщательным промыванием большими количествами воды;

б) вытяжные колпаки и трубы для паров $HClO_4$ должны быть изготовлены из химически инертных материалов и сконструированы таким образом, чтобы их можно было тщательно промывать водой. Отсасывающая система должна выбрасывать воздух в безопасное помещение; должен быть обеспечен доступ для очистки вентилятора.

в) запрещается применять органические химикаты в вытяжных шкафах, предназначенных для нагревания смесей с хлорной кислотой;

г) при работе с кислотой необходимо использовать защитные очки, экраны и другие приспособления,

д) при влажном сожжении веществ в присутствии хлорной кислоты нужно сначала обработать пробу азотной кислотой для разрушения легкоокисляемого органического материала;

е) контакт растворов хлорной кислоты с сильными обезвоживающими агентами, такими, как P_2O_5 или концентрированная серная кислота, может вызвать образование безводной взрывчатой хлорной кислоты. Необходима особая осторожность при проведении анализов, требующих применения хлорной кислоты с подобными агентами.

ж) смотри также: 1) «Perchloric Acid Solution», Chemical safety Date Sheet sD-11 (1947), Manufacturing Chemists Association, 1825, Connecticut Ave., N. W., Washington 9, D. C.; 2) W. Hillebrand, G. Lundell, H. Bright, J. Hoffman, «Applied Inorganic Analysis», 2d ed., 1953, p. 39, John Wiley a. Sons, Inc., New York; 3) Notes on Perchloric Acid and Its Handling in Analytical Work», Analyst, **84**, 214 (1959).

Конструкция вытяжных колпаков для удаления паров хлорной кислоты была описана Собероом[26] и Смитом[46]. Рекомендации фирмы «Factory Mutual Engineering Division»[47] относительно конструкции и эксплуатации колпаков и других приборов и приспособлений, предназначенных для работы с хлорной кислотой, сводятся к следующему:

Вытяжные колпаки должны быть сконструированы из несгораемого материала, металла или керамики, они не должны быть окрашены, могут быть футерованы неорганическим покрытием, например фарфором. После выпаривания хлорной кислоты рекомендуется обмыть колпак струей воды, направленной вниз, иначе для работы с кислотой должен быть выделен отдельный колпак. В продаже имеются керамиковые колпаки с приспособлением для смывания направленной вниз струей воды. Трубы должны быть без разветвлений, чтобы пары выводились кратчайшим путем. Для нагревания реакционных сосудов можно применять электрические плитки или специальные рубашки, паровые и песчаные бани, обогреваемые электричеством или паром. Нельзя применять для нагревания газовое пламя или масляную баню Следует предусмотреть большое количество огнетушителей с водой.

В основном те же рекомендации по обращению и работе с водной хлорной кислотой и по ее хранению были даны Гаррисом[21] и некоторыми организациями[47–50]. Лица, предполагающие работать с хлорной кислотой, должны подробно ознакомиться со свойствами ее растворов и рекомендациями указанных организаций.

Фирма «Factory Mutual Engineering Division»[47] приводит также рекомендации, касающиеся работы с хлорной кислотой в лабораторных условиях:

1. Количество хлорной кислоты в рабочей зоне должно быть не больше требуемого для текущего исследования. Максимальное количество $HClO_4$, которое может храниться в здании лаборатории,—несколько склянок по 0,454 *кг* или 2 склянки по 3,2 *кг*. Обычно для одного анализа достаточно 28.35 *г* жидкой хлорной кислоты. Каждая колба, применяемая для текущей работы, должна находиться в стеклянной или керамической чашке достаточных размеров, чтобы вместить все содержимое колбы. При разбрызгивании кислоты необходимо смыть жидкость большим количеством воды. Колбы, не находящиеся в работе, должны сохраняться в несгораемых помещениях, отдельно от горючих материалов и химикатов.

2. Хлорная кислота в количествах, не нужных для немедленного употребления, должна храниться в отдельном, излированном здании вдали от горючих материалов. При невозможности выполнения этого условия следует выкопать в земле обычную яму, в которой можно хранить малые количества $HClO_4$ в банке, закрытой деревянным ящиком для защиты от влияния температуры.

3. Для сохранения больших количеств хлорной кислоты складом должно служить отдельное здание, выполненное из несгораемого материала. В этом же здании нельзя хранить горючие материалы и другие химикаты.

4. Баллоны (стеклянные бутыли) для хранения кислоты следует устанавливать на стальной полосе, лежащей на полу из кислотоупорного кирпича, бетона, обработанного силикатом натрия, или на стальном полу Нужно предусмотреть приспособления для стока кислых вод и рукава для разбавления водой утечек или брызг $HClO_4$.

5. Хранилище следует периодически осматривать; загрязненную и изменившую цвет кислоту необходимо уничтожить, выливая ее в фарфоровый или стеклянный сосуд и перемешивая с примерно 10-кратным объемом холодной воды, затем смесь нужно слить в канализационную трубу и промыть последнюю большими количествами воды

6. Помещение для переливания хлорной кислоты из больших емкостей в малые должно быть отделено от других помещений, в нем не должно быть горючих материалов. Здесь следует хранить минимальные количества кислоты для ежедневного использования. Необходимо предусмотреть сооружение несгораемого пола из бетона или металла со стоком и возможность быстрой подачи воды для смывания кислоты при ее разбрызгивании.

7. Необходимо обеспечить работников, имеющих дело с большими количествами кислоты, индивидуальными средствами защиты, в том числе перчатками, рукавами, фартуками, резиновыми ботинками, козырьками или очками для защиты лица и глаз.

Однако лица, предполагающие работать с $HClO_4$, не должны неограниченно доверять приведенным правилам; им следует ознакомиться со свойствами хлорной кислоты и затем в каждом отдельном случае очень тщательно обдумывать предлагаемые условия эксперимента и проводимую работу.

Хлорная кислота при условии, что ее концентрация не превышает 72 вес. %, отнесена[42] к числу коррозионно-активных жидкостей (при перевозках). Растворы хлорной кислоты перевозят в склянках емкостью не более 0,454 *кг*. Каждая склянка заключена в металлическую коробку, помещаемую в общий контейнер. При отсутствии других указаний не требуется особой упаковки и маркировки, за исключением того, что при перевозке водой на контейнере пишется наименование груза Каждая коробка с склянкой и каждая склянка должны быть снабжены этикеткой. Максимальное количество $HClO_4$, которое может быть перевезено в одном контейнере по железной дороге, составляет 3,2 *кг*. Допустимое для перевозки пассажирским самолетом количество хлорной кислоты[51] равно 0,454 *кг* (вне США 1,14 *л*) и для перевозки грузовым самолетом—3.2 *кг* (вне США 4 *л*).

Ниже приведены правила упаковки хлорной кислоты[42]:

1. Хлорную кислоту концентрацией выше 72% перевозить нельзя. При концентрации, не превышающей 72%, ее надо упаковывать:

а) в стеклянные склянки емкостью до 3,2 *кг*; склянки должны быть помещены в деревянные коробки и переложены негорючим минеральным материалом в количестве, достаточном для поглощения кислоты;

б) в стеклянные бутыли, заключенные в ящики, кеги (бочонки) и фанерные барабаны.

в) в баллоны емкостью 17,9—22,7 *л*, помещенные в ящики. Баллоны должны быть переложены несгораемым минеральным материалом, гибкими деревянными полосками, блоками из природной пробки или каучука; можно применять и другие материалы, разрешенные отделом «Bureau of Explosives». Запрещается применение сена, древесных стружек, отдельных кусочков пробки и тому подобных обработанных и необработанных материалов.

2 Хлорную кислоту в любом количестве нельзя упаковывать вместе с другими материалами

3. Склянки должны быть закрыты:

а) притертыми стеклянными пробками, удерживающимися на месте специальным пластырем, покрытым крепкой тканью, для предосторожности привязанной;

б) кислотостойкими колпачками с нарезкой и достаточно упругой и плотной прокладкой, не пропускающей кислоты; когда склянка закрывается для перевозки, должна быть по крайней мере одна полная непрерывная нарезка.

4. Контейнеры должны быть тщательно выложены внутри негорючим минеральным материалом, например минеральной ватой, инфузорной землей (кизельгуром), асбестом, просеянной золой, порошком каолина и т. д.

Применение сена, древесных стружек, измельченной пробки и аналогичных обработанных или необработанных материалов запрещено. Если прокладочный материал тонко измельчен или представляет собой порошок, то для отдельных внутренних контейнеров должно быть предусмотрено специальное разделение, чтобы склянки не могли сдвинуться с места, доски ящика должны быть прочно скреплены во избежание просеивания прокладочного материала. Прокладка внутренних контейнеров, помещенных в деревянные ящики, с помощью гибкой упаковки, например гибких деревянных полос или тщательно укрепленных больших кусков пробки, разрешается, если готовое место пройдет испытание качанием, предписанное для бутылей в ящиках (см. п. 1,б).

Погрузка хлорной кислоты на корабль должна происходить «на защищенной палубе», перевозка $HClO_4$ на пассажирских судах или паромах запрещена[52].

Поскольку растворы хлорной кислоты весьма опасны для окружающих[52], контейнеры должны быть снабжены специальными этикетками типа[43, 48, 54]:

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА
ОПАСНО! СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ
КОНТАКТ С ДРУГИМИ МАТЕРИАЛАМИ МОЖЕТ ВЫЗВАТЬ ПОЖАР ИЛИ ВЗРЫВ, ОСОБЕННО ПРИ НАГРЕВАНИИ
ВЫЗЫВАЕТ СИЛЬНЫЕ ОЖОГИ

Держи контейнер закрытым и вдали от тепла

Храни отдельно и избегай ее контакта с обезвоживающими агентами и другими материалами.

Остерегайся попадания в глаза, на кожу, на одежду

В случае разбрызгивания смой большим количеством воды и удали загрязненные вещи.

В случае соприкосновения немедленно сними всю загрязненную одежду, промой кожу и глаза большим количеством воды в течение не менее 15 *мин*; при попадании в глаза обратись к врачу. Выстирай одежду перед употреблением.

Рекомендуется также поместить такую предостерегающую этикетку и на внешнем контейнере при перевозке хлорной кислоты.

ПЕРХЛОРАТЫ

С момента выдачи в 1897 г. патентов Карлсону[55, 56] перхлораты широко применяются как компоненты взрывчатых веществ, а в последнее время—в составах для ракетного топлива (см. гла-

ву VIII). Девис[57] описал ряд случаев применения перхлоратов в пиротехнике. Однако еще нет достаточно полных данных для точной характеристики связи между строением перхлоратов и опасностью работы с ними. Поэтому рекомендации для безопасного обращения с перхлоратами могут быть даны только на основании качественных показателей

Как правило, перхлораты представляют опасность в зависимости от степени чувствительности данного соединения или смеси, содержащей перхлорат, к теплу и удару при соответствующих условиях. Количество требуемой энергии изменяется в широких пределах в соответствии с видом воздействия (легкое трение, нагревание или удар до воспламенения, сильный удар или инициирование взрыва детонатором). Результатом воздействия может быть воспламенение или взрыв различной интенсивности.

Девис[57] включил *м*-нитрофенилдиазоний в список первичных взрывчатых веществ (инициаторов), т. е. таких соединений, которые взрывают или детонируют при нагревании или ударе. С другой стороны, перхлорат аммония был приведен в качестве примера взрывчатого вещества, для детонации которого требуется взрыв промежуточного детонатора (смеси инициирующих и вторичных взрывчатых веществ).

Девис[57] и Маршалл[58] установили, что перхлораты более стабильны и менее чувствительны к воздействиям, чем хлораты, кроме того, они безопаснее при контакте с горючими веществами. Однако Кук[59] считает, что несмотря на большую патентную литературу в области взрывчатых веществ на основе хлоратов и перхлоратов, «большие опасности, связанные с их производством и применением, помешали развитию этой области по крайней мере в Америке».

Хотя высказывание Кука слишком категорично в отношении использования перхлоратов вследствие исключительной опасности, оно все же доказывает необходимость более точного определения условий, в которых данный перхлорат или содержащий его состав может быть безопасно применен. Внезапный взрыв (или пожар) можно рассматривать как неожиданное проявление свойств, которые в другом случае могли бы быть полезны.

Плетц[60] подразделил все взрывчатые вещества на VIII классов, в каждый из них входят определенные структурные группировки «эксплозофоры», от которых зависят взрывчатые свойства данного вещества («ауксоплозы»—группы, усиливающие или ослабляющие взрывчатые свойства, вносимые эксплозофором). Группы $—OClO_2$ и $—OClO_3$, связанные с органическими или неорганическими радикалами, включены Плетцем в класс V эксплозофоров. Лотроп и Хейндрик[61], изучая зависимость свойств чистого взрывчатого органического соединения от его структуры, ввели

термин «плозофор», определяя его как «группу атомов, которая при введении в углеводород способна образовать взрывчатое соединение» (наименование «ауксоплозивные» было дано замещающим группам, которые изменяют взрывчатые свойства). Далее было проведено подразделение на первичные и вторичные плозофоры в зависимости от «эффективности действия и постоянства силы». К первичным плозофорам отнесены сложные эфиры нитратов, ароматические нитросоединения, алифатические нитросоединения и нитрамины; к вторичным плозофорам отнесены азо- и нитрозогруппы, перекиси, озониды, перхлораты и т. д.

Лотроп и Хейндрик[61] установили, что сила первичных плозофорных соединений непосредственно связана с балансом кислорода и максимальна в соединениях, баланс которых близок к нулю. Обычно кислородный баланс определяют по формуле:

$$\text{баланс } O_2 = \frac{-1600\,(2x + 0{,}5y - z)}{M}$$

где x, y, z—соответственно число атомов углерода, водорода и кислорода;

M—молекулярный вес.

Для вторичных плозофоров (включая перхлораты) эта зависимость иногда соблюдается, но она не постоянна. При определении силы и бризантности (путем обжатия свинцового цилиндра) четырех органических перхлоратов (этилперхлората, этилендиаминдиперхлората, 1,2-пропилендиаминдиперхлората и 1,3-пропилендиаминдиперхлората), каждый из которых имеет отрицательный кислородный баланс, установлено, что их сила бризантного действия выше, чем у тринитротолуола, в то время как перхлорат аммония (положительный баланс кислорода) обладает значительно меньшей силой.

Здесь не предполагается давать полностью характеристику взрывчатых свойств каждого из многих известных перхлоратов, однако краткий обзор послужит основой для рекомендаций по технике безопасности, которые будут приведены ниже. Как и для хлорной кислоты, важно отметить, что будущий потребитель перхлоратов должен четко представлять себе потенциальную опасность, связанную с их применением.

Неорганические перхлораты

Чистые перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов[20,32] не разлагаются при температурах от 250 до 400 °С. Термическое разложение ряда солей изучалось Гордоном и Кэмпбеллом[62] (см. главы II и III). Можно также указать на разложение твердого перхлората калия при действии рентгеновских лучей с энергией 50 *кв*[63]. Среднее количество энергии рентгеновских лучей,

поглощаемое при разложении перхлорат-иона, составляет 19± ±2 *эв*, что соответствует 440 *ккал/моль*. Главными продуктами первичного разложения были хлорат и хлорид, но образовывались также в небольших количествах окисляющие вещества, природа которых не установлена. При вторичной реакции хлорат разлагался до хлорида.

Рейзор[64] нашел, что разложение перхлората аммония было незначительным при 210 °С, довольно быстрым (в две стадии) при 220 °С и еще более быстрым (в одну стадию) при 240 °С. Разложение в две стадии в сильной степени катализировалось порошком меди или окиси меди и в меньшей степени—хлоратом натрия, хлоратом лития или бихроматом калия. Окись железа (III) оказывала отрицательное каталитическое действие на первую стадию разложения и немного катализировала вторую стадию; борная кислота не оказывала никакого влияния.

Девис[57] сообщил некоторые данные о свойствах перхлората аммония. Куски хлопчатобумажной ткани, погруженные в раствор перхлората аммония и затем высушенные, сгорали быстрее, чем ткань, обработанная хлоратом калия, но менее быстро, чем ткань, пропитанная хлоратом натрия. Перхлорат аммония загорался при контакте с горячей проволокой и бурно горел с выделением белых паров, пока проволоку не удаляли. При проведении опытов с падающим грузом чувствительность этой соли к удару оказалась примерно такой, как для пикриновой кислоты (груз весом 5 *кг*, падающий с высоты 50 *см*, вызывал взрыв в 50% опытов), но ее чувствительность к детонации другого ВВ была меньше. Детонация перхлората аммония, осторожно запрессованного в гильзе (16 *см*×26 *мм*), распространялась в трубке на 20 *мм* при возбудителе 25 *г* пикриновой кислоты и на 35 *мм*—при 75 *г* пикриновой кислоты. По расчету температура взрыва перхлората аммония составляет 1084 °С.

Наум и Ауфшлегер[65] подтвердили относительную нечувствительность перхлората аммония к теплу и детонации. Соль в количестве до 5 *г* не взрывала как при медленном, так и при быстром нагревании, хотя Доде[66] сообщал, что разложение со взрывом происходит около 400 °С. При испытаниях по Трезлю в свинцовом блоке сухой перхлорат аммония детонировал при применении колпачка № 6, но когда соль содержала 5% влаги, колпачок № 8 обеспечивал только слабую, частичную детонацию[65]. Те же исследователи[65] нашли, что скорость детонации NH_4ClO_4 в стальной трубке диаметром 60 *мм* составляла 3800 *м/сек*; в трубке диаметром 35 *мм* в присутствии 110 *г* прессованного тетрила и 25 *г* прессованной пикриновой кислоты в качестве запала[67] скорость детонации равнялась 2500 *м/сек*. Смит[20] отметил, что для взрыва перхлората аммония нужен детонирующий колпачок № 13.

В последнее время Шумахер и Штерн[68, 69] изучали чувствительность перхлората аммония к детонации и получили следующие результаты с материалом, свободно заложенным в картонный цилиндр (10,16×3,81 *см*), стоящий на стальной плите: колпачок № 8 (эквивалентно действию 2 *г* фульмината ртути) вызвал частичную детонацию; детонатор ХС-32 (эквивалентно действию 10 *г* фульмината ртути) взорвал некоторое количество перхлората аммония с содержанием влаги 0,02 и 1,0%, но при 6,0% влаги взрыва не произошло. При наличии 4,5 *кг* перхлората аммония в сосуде емкостью 3,8 *л* с помощью колпачка № 8 удалось только поджечь соль; детонация была вызвана колпачком ХС-32; при взрыве одного из сосудов детонации в остальных, находящихся от него на расстоянии 2,45 *см*, не произошло. При 100 испытаниях, проведенных для определения чувствительности перхлората аммония к трению с помощью «стального башмака», взрыва или возгорания относительно чистого NH_4ClO_4 не произошло, хотя в одном из опытов были слышны потрескивания или щелчки.

Стерн[69] также определял чувствительность перхлората аммония к удару, применяя пробы 0,2 *г* высушенного в печи материала и аппарат, подобный описанному Девисом[57]. Он нашел, что падение груза весом 5 *кг* с высоты 218,5 *см* вызывает детонацию в одном случае из 10; при добавлении 1 и 5% порошка железа детонация происходила соответственно 3 и 6 раз из десяти (добавка 10% железа не вносила изменений). Добавление 1,5 и 10% двуокиси марганца вызывало детонацию соответственно 3, 2 и 1 раз из 10 при падении груза весом 5 *кг* с высоты 218,5 *см*, и в 10, 9 и 8 случаях из 10 при высоте падения 170,2 *см* груза весом 8,2 *кг*, т. е. максимальное увеличение чувствительности к удару отвечало добавке около 1% MnO_2. Эти данные показывают, что хотя чистый перхлорат аммония значительно менее чувствителен к удару, чем обычные взрывчатые вещества[70], присутствие других материалов даже в небольших количествах может значительно увеличить чувствительность.

По всей вероятности, взрывы, происходившие во время определения калия в виде перхлората[6, 23, 25], следует приписать нагреванию в присутствии концентрированной хлорной кислоты и следов спирта. Такие несчастные случаи можно предотвратить, избегая нагревания (за исключением нагревания на водяной бане, если необходимо) и особенно выпаривания досуха. Маруш[25] указал, что спирт можно регенерировать из щелочного раствора, так как щелочные перхлораты стабильны при температуре свыше 300 °С.

Опубликовано несколько сообщений о взрывах, явившихся последствием применения перхлората магния в качестве агента для осушки. Штросс и Циммерман[71] в течение 7 лет осушили без

несчастных случаев 11 тыс. проб промытого щелочью углеводородного газа перхлоратом магния. Однако одна проба, содержавшая бутилфторид, вызвала пурпурное окрашивание перхлората магния и в дальнейшем взрыв. Авторы рекомендуют, чтобы горючий материал, минеральные кислоты или вещества, выделяющиеся при гидролизе минеральных кислот, не сушили с применением перхлората магния. Херьте и Хутман[72] наблюдали взрыв (при нагревании до 220 °С) перхлората магния, применявшегося при осушке ненасыщенных углеводородов. Они также считают, что не должно быть контакта $MgClO_4$ с кислотами. Дам[73], который описал взрыв перхлората магния, применявшегося для осушки аргона, рекомендует не допускать нагревания и контакта с окисляемыми веществами. Маруш[25] отметил, что взрывы могут вызываться хлорной кислотой (или образовавшимися из нее сложными эфирами), следы которой иногда остаются в товарном $Mg(ClO_4)_2$.

Перхлорат серебра взрывался, когда сухую слежавшуюся соль, дважды перекристаллизованную из бензола, осторожно разбивали в ступке[74]. Это было приписано образованию соединения бензола с перхлоратом серебра, которое обычно считается стабильным до температуры 145 °С. Бринкли[74] сообщил также о подобном взрыве комплексного соединения этанола с перхлоратом серебра и отметил, что при некоторых (не установленных) условиях может происходить бурное разложение перхлоратов, растворенных в органических веществах. Хейн[75] наблюдал взрыв при измельчении в ступке отфильтрованной лепешки перхлората серебра. Он нашел, что хлорная кислота, использованная для приготовления этой соли, не содержала хлорида, хлората и органических соединений; примененный нитрат серебра содержал следы меди и железа, определяемые только спектроскопическим методом; комплекс эфир-перхлорат серебра не удалось обнаружить. Был сделан вывод, что взрыв вызван самим перхлоратом серебра. Сиджуик[32] предположил, что все комплексы перхлората серебра с органическими соединениями могут взрываться.

Безводный перхлорат свинца, как и перхлорат серебра, легко растворим во многих органических растворителях. Исследование этого свойства было прекращено после бурного взрыва насыщенного раствора соли в безводном метаноле при комнатной температуре, происшедшего при повреждении колбы, содержавшей раствор[76].

Сообщают, что синий осадок $Ni(N_2H_4)_2ClO_4$, образовавшийся из перхлората никеля (II) и гидразина в воде, при введении в суспензию стеклянной палочки для перемешивания бурно взорвался[77]. Сухой перхлорат гидразина сам по себе может детонировать при ударе или трении[78]. Разложение этой соли начинается при 145 °С и заканчивается при 230 °С; если нагревание проводит-

ся осторожно, сильное нагревание, однако, индуцирует яркую вспышку. Чувствительность к удару безводного перхлората гидразина сравнима с чувствительностью инициирующих взрывчатых веществ, хотя гидрат значительно менее чувствителен. Применяя стандартный аппарат для определения чувствительности к удару, удалось установить, что при падении груза весом 3,5 *кг* с высоты 1,27 *см* в 50% случаев происходила детонация тщательно высушенной пробы; при наличии хорошо измельченного материала падение груза уже с высоты 0,63 *см* вызывало детонацию пробы[79]. Тот же измельченный материал не детонировал в присутствии катушки Теслы и под действием электрозапала с «нихромовым» мостиком (d=0,038 *мм*); в тех же условиях стифнат свинца детонировал. При накаливании нихромового мостика d=0,07 *мм* перхлорат гидразина быстро сгорал; при осторожном измельчении высушенной пробы в лабораторной ступке достаточно было веса пестика для детонации.

Перхлорат фтора $FClO_4$ особенно нестабилен[80]. При трех попытках определения температуры замерзания (—167,3 °С) чистое соединение взрывалось. Газ (температура кипения —15,9° С при 755 *мм рт. ст.*) легко взрывался при введении небольшого пламени, искры, смазки, кусочков грязи или при контакте с резиновой трубкой; одна проба взорвалась при контакте с раствором иодистого калия.

Чистый перхлорилфторид ClO_3F представляет собой высокостабильное соединение, но является сильным окислителем, особенно при высоких температурах, поэтому окисление надо проводить очень осторожно[81–83]. Его свойства подробно описаны в главе IV. Недавно Папеш[84] сообщил, что смесь паров перхлорилфторида и метилового спирта воспламенилась и взорвалась при добавлении последней порции метилата натрия во время синтеза 2,2-дифторацетоацетата. В сухом состоянии соли перхлориламида чувствительны и могут детонировать[83].

Гордон и Спинкс[85] сообщили, что нитроний-перхлорат $[NO_2]^+ClO_4^-$ легко вступает в реакцию с большинством органических соединений. С бензолом он дает легкую детонацию и вспышку; сильная детонация с воспламенением жидкости происходит при его обработке ацетоном и эфиром; со спиртом и глицерином происходит быстрая реакция без взрыва. Позднее Годдард с сотр.[86] нашли, что чистое соединение разлагается без взрыва при температуре выше 135 °С, выделяя NO_2. Они наблюдали также воспламенения и взрывы при взаимодействии перхлората нитрония с органическими веществами.

Нитрозил-перхлорат $[NO]^+ClO_4^-$ реагирует с водой, выделяя окислы азота[87]. При контакте он вызывает воспламенение мочевины, этанола и ацетона, а в случае сухого эфира—выделение

газа и затем взрыв. Крайне бурные реакции происходят с первичными ароматическими аминами (анилином, *о-* и *п*-толуидином, ксилидином); сухой пиридин разлагается, но не воспламеняется.

Со смесями неорганических перхлоратов, хотя каждый из них отдельно может быть вполне стабилен, следует обращаться с исключительной осторожностью. Например, установлено[88], что, смесь перхлоратов, применявшаяся в шахтах (состав неизвестен), так бурно детонировала при стандартном определении чувствительности к трению на маятниковом приборе («фибровый башмак»), что опыт был прекращен. При аналогичном испытании под давлением смесь оказалась лишь несколько менее чувствительной, чем фульминат ртути, и в 10 раз более чувствительной по отношению к статической искре меньшей энергии, чем может быть выделена человеческим телом. Кабин[88] сообщил также о трех случаях взрывов на заводах; взрывы были вызваны составом для фотографии, содержавшим перхлорат калия с порошками алюминия и магния. В результате испытаний смеси, содержащей перхлорат калия с никелем, титаном и инфузорной землей, произошли такие сильные взрывы (применялся «фибровый башмак»), что все пробы пришлось снизить с стандартных 7 *г* до 2 *г*. Даже при уменьшении веса, 4 из шести смесей не выдержали испытания «фибровым башмаком».

Все смеси в нормальном и подпрессованном состоянии требовали меньше энергии для воспламенения от статической искры, чем выделяется человеческим телом. Девис[57] указывает, что однократно измельченные смеси перхлората калия с серой могут быть взорваны на стальной наковальне при несильном ударе стального молота.

Эллиот и Браун[31] определяли чувствительность к удару (при грузе весом 5 *кг*) смесей ряда солей перхлоратов с серой и с серой и песком.

Результаты опытов приведены в табл. 33. Следует иметь в виду, что все опыты проводились с грузом весом 5 *кг*; образец, если нет других указаний, обернут в свинцовую фольгу размером 5×5 *см* (толщина 0,01 *мм*). Кроме того, все смеси содержали достаточное количество кислорода для полного окисления, считая, что продуктами реакции являются хлориды металлов и SO_2 или CO_2 и H_2O. Температура опытов составляла 22—29 С, кроме указания, оговоренного в таблице.

Как правило, чувствительность испытываемых смесей была того же порядка, что и чувствительность к удару железнодорожных мин, которые обычно представляют собой комбинацию перхлората калия, серы и песка; для таких мин максимальная высота падения груза весом 5 *кг*, еще не вызывающая детонацию, равнялась 20 *см*.

Таблица 33

Чувствительность к удару смесей перхлоратов с серой и песком[34]

Перхлорат	Другие компоненты	Высота падения *см*	Детонация %
Аммония	Сера + 50% песка	15	100
		10	80
Бария	Сера + 50% песка	5	40
		10	100
Кальция	Сера + 50% песка	7,5	40
		5	0
Свинца	Сера + 50% песка	35	80
		30	40
Лития	Сера + 50% песка	25	20
		50	100
Лития	Сера + 50% песка*	40	50
		30	40
Магния	Сера + 50% песка	150	100
		50	80
Магния	50% песка	45	0
		20	100
Магния**	50% песка	20	70
		15	0
Никеля	Сера + 50% песка	30	80
		25	20
Калия	Сера + 50% песка	300	20
		200	20
Калия	Древесная мука + 50% песка	100	20
		300	20
Калия***	Сера	200	0
		80	100
Калия*** (при 90 °С)	Сера	75	80
		70	20
Калия	Сера	10	10
		7,5	60
Стронция	Сера + 50% песка	5	20
		20	100
		15	60
		10	0
		35	80
		30	0
		35	100
		30	80
		25	20
		100	100
		75	60
		50	20
		20	80
		15	40
		10	20

* Считается, что сера окисляется до SO_4.
** Образец уплотнен в цилиндре поршнем диаметром 25,4 *мм*,
*** Образец уплотнен в латунном колпачке плотно входящим поршнем диаметром 7,6 *мм*.

Для некоторых других обычных взрывчатых веществ максимальная высота падения, еще не вызывающая детонацию (груз/расстояние), составляла:

	Детонация *кг/см*
Динамит, пропитанный 40%-ным нитроглицерином	24/25
Пикриновая кислота	2/30
Порох черный	2/100
Тринитротолуол	5/70
Фульминат ртути	2/4

При определении[34] на маятниковом приборе («стальной башмак») чувствительности к трению обычно наблюдалось воспламенение смеси перхлората калия с серой, содержащей 50% песка (Эллиот и Браун употребляют термин «воспламенение» и для детонации). Смесь перхлората калия с серой подвергалась инициированию детонатором № 6 в баллистическом приборе (проба весом 100 *г*, замазанная 800 *г* огнеупорной глины), в результате амплитуда колебания рабочего органа составила 18,2 *см*. При тех же условиях указанная величина для тринитротолуола равнялась 25,6 *см*, а для стехиометрической смеси 60%-ной хлорной кислоты с древесной мукой—27 *см*.

Органические перхлораты

Известно много органических перхлоратов. К ним относятся соединения, в которых центральный атом имеет полную внешнюю оболочку из 8 электронов, как в солях оксония, сульфония и аммония. Маруш[24], а также Батон и Прейль[25] отметили, что (за исключением солей диазония) эти соединения не представляют опасности, если только не подвергать их воздействию тепла или удара.

Дейте и Чатере[89] опубликовали данные о температурах взрыва 41 перхлората аминов, заключенных в пробирки, предварительно нагретые в бане; значения, которые Батон и Прейль[24] предпочитают называть «температурами воспламенения», находились в пределах 250—300 °С. Низшая замеченная температура воспламенения равнялась 215 °С (диперхлорат гидразина), а наивысшая составляла 367 °С (перхлорат гуанидина). Температура воспламенения 250 °С для перхлората анилина[89] совпадает с данными, которые ранее получил Спалино[90] при разложении этой соли со взрывом.

Опубликованы сообщения о взрывах[23, 91, 92], происходивших при очистке пиридина перхлоратом по методу Арндта и Нахтвея[93], и данные о свойствах перхлората пиридина[91]. Соль (темпера-

тура плавления 288 °С) разлагается в пробирке при нагревании до 335—340 °С, но бурно взрывает в никелевой бомбе при той же температуре. Добавлением перхлората аммония температуру воспламенения снижали; скорость горения увеличивалась при нагревании на железе или свинце, особенно на меди, цинке или их сплавах. Разложение эквимолекулярных смесей перхлората пиридина и перхлората аммония катализировалось медью, платиной, окисью платины и ртутью. Палладий, окислы меди (I и II), латунь, смесь CuO : Cu : $ZnSO_4$ в соотношении 1 : 1 : 1 и комплекс медь-пиридин снижали температуру воспламенения до 200 °С.

Муре и Мюнш[23] также в связи с сообщениями о взрывах изучали свойства перхлората пиридина. Они подобно Арндту и Севержу[94] нашли, что детонация соли может быть вызвана ударом молотка. Однако они не могли вызвать детонацию материала трением; разложение соли под действием минеральной кислоты было спокойным, без взрыва. При воздействии пламени небольшие количества перхлората пиридина сгорали без взрыва; последний произошел только один раз из 35 опытов. Влияние размера кристаллов соли не было ясно выражено, добавление эфира, спирта или хлорной кислоты не изменяло в заметной степени отношения соли к огню или удару в 10 опытах. В результате установили, что взрыв мог произойти вследствие присутствия хлората в качестве примеси.

Перхлорат окиси триметиламина $(CH_3)_3NOHClO_4$ взрывается при нагревании или ударе; перхлорат *п*-фенилендиамина считался (в 1910 г.) самым сильным из известных взрывчатых веществ[95]. Фиолетовая соль, тритолиламин-перхлорат $(CH_3C_6H_4)_3NClO_4$, плавится при 123 °С и взрывается, если ее нагреть выше этой температуры[96, 97].

Гласнер и Маковки[98] объясняли взрыв в процессе термического разложения перхлората гуанидина (при 345—380 °С) постепенным накапливанием хлорной кислоты при одновременном снижении концентрации органического материала. Перхлорат гуанидина относительно стоек к воздействию тепла и механическому удару, но исключительно чувствителен к детонации и обладает огромной силой взрыва[57]; скорость детонации составляет около 6000 *м/сек* при плотности заряда 1,15 *г/см*^{3}.

Перхлораты диазония особенно опасны, в сухом состоянии они взрываются при малейшем сотрясении. Гофман и Арнольд[99] нашли, что несколько сантиграммов перхлората бензолдиазония, падая на твердое дерево, образуют в нем глубокое отверстие, однако взрыв так локализован, что тонкий стеклянный сосуд, находящийся на расстоянии 20 *см*, остается неповрежденным. Перхлорат *о*-толуолдиазония даже во влажном состоянии взрывается в смеси с эфиром; при легком нажатии фарфоровым

шпателем происходит бурный взрыв. Перхлорат *п*-толуолдиазония несколько менее чувствителен, чем две предыдущие соли, но перхлораты α- и β-нафталиндиазония в сухом состоянии бурно взрываются. Перхлорат *м*-нитробензолдиазония взрывается самопроизвольно при нагревании до 154 °С и чувствителен также к сотрясению и удару[100]. Максимальной детонационной силой из ароматических диазоперхлоратов обладает мононитросоединение, которое может быть использовано в качестве запала[100].

Хар и Бой[101], синтезировавшие этил перхлорат еще в 1841 г., говорили о нем: «Ни одно вещество, известное в химии, не превосходит его по силе взрыва». Хотя это утверждение несколько устарело[61], все же сложные эфиры перхлоратов безусловно очень опасны как взрывчатые вещества. Перхлораты метила, этила и пропила представляют собой маслянистые жидкости, очень чувствительные (более чувствительные, чем соответствующие сложные эфиры нитратов) к теплу, удару и трению и исключительно легко взрывающиеся[102]. Сложные эфиры эпихлоргидрина и гликоля более взрывчаты, чем нитроглицерин[103]. Перхлорат трихлорметила с водой образует хлорную кислоту, он взрывается при нагревании и при комнатной температуре, если приходит в соприкосновение со спиртом или другими органическими веществами (например, смазкой для крана)[104].

Зинновьев с сотр.[105] получили неполные и полные сложные эфиры перхлората с этиленгликолем, глицерином и пентаэритритом путем добавления спирта (отдельными порциями) к охлаждаемой (от —75 до —78 °С) безводной хлорной кислоте с последующим нагреванием до 60—80 °С. Эти реакционные смеси нельзя было непосредственно разбавлять водой, так как даже несколько капель воды вызывали бурные взрывы. Для разбавления добавляли сначала смесь хлорной кислоты и воды, кипящую при постоянной температуре, затем одну воду, после чего отделяли тяжелый сложный эфир от водного раствора. Затем в специальном аппарате растворяли сложный эфир перхлората в диэтиловом эфире. При пользовании обычными делительными воронками происходил взрыв, который авторы приписывали детонации, происходящей при контакте эфирной вытяжки с отполированной поверхностью стекла. Было найдено, что растворы этих сложных эфиров значительно более стабильны, чем соответствующие неразбавленные сложные эфиры. Неполные и полные сложные эфиры этиленгликоля и глицерина, полученные в виде смесей, представляют собой тяжелые жидкости (с плотностью $>1{,}7\ г/см^3$), труднорастворимые в воде и растворимые в диэтиловом эфире. Соответствующие сложные эфиры пентаэритритола представляют собой бесцветные твердые вещества. Все сложные эфиры полиспиртов крайне не стабильны, они бурно взрываются при нагревании, сотрясении или

трении и даже при осторожном переливании из одного сосуда в другой.

Стабильность перхлоратов алкиларилов, типичных солей карбония, возрастает по мере замены водорода в метильной группе фенильными радикалами[24]. Перхлорат бензила, по-видимому, взрывчат, так как попытка разрушения бензилцеллюлозы кипячением с хлорной кислотой закончилась детонацией[106].

Новые ароматические перхлорил- соединения чувствительны к удару и нагреванию[81-83]. Их свойства подробно описаны в главе IV.

Техника безопасности при работе с перхлоратами

На основании сказанного выше перхлораты можно разделить на две группы: 1) более чувствительные и 2) менее чувствительные к нагреванию и удару. В группу менее чувствительных (качественное определение) включают чистый перхлорат аммония, перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов и перхлорилфторид. К более чувствительным соединениям относятся чистые неорганические азотсодержащие перхлораты, перхлораты тяжелых металлов, перхлораты фтора, органические перхлораты, сложные эфиры перхлоратов, смеси перхлоратов с органическими веществами, тонко раздробленными металлами или серой. Попытка создать более точную классификацию перхлоратов по степени их опасности не может увенчаться успехом на основе имеющихся немногочисленных данных. Каждую систему перхлоратов нужно оценить отдельно и тщательно. Однако интересно подумать над возможностью создания по крайней мере полуколичественной зависимости между стабильностью чистых перхлоратов и их строением, как было предложено для хлорной кислоты[32, 33].

До настоящего времени нет единых рекомендаций по технике безопасности при работе с перхлоратами. Выше уже было сказано, что ряд перхлоратов металлов и органических перхлоратов, а также перхлораты гидразина и фтора исключительно чувствительны и с ними надо обращаться с величайшей осторожностью как с инициирующими взрывчатыми веществами. Смеси некоторых перхлоратов с окисляемыми веществами также очень взрывчаты и требуют соответствующего обращения. Во всех этих случаях важно избегать трения, нагревания, искры или удара от любого источника и предусматривать определенную изоляцию, ограждения и защитную одежду для персонала. Требования техники безопасности при работе с перхлоратами и другими смесями для ракетного топлива, касающиеся местоположения завода, конструкции здания, оборудования, рабочих процессов, хранения и перевозки были обобщены Уорреном[107].

Наиболее известные перхлораты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов значительно менее опасны. Даже большие количества их могут производиться в соответствующей аппаратуре при условии соблюдении необходимых мер для предотвращения перегревов или попадания загрязняющих примесей. Так, например, ряд пожаров в сушильном и упаковочном отделениях завода по производству перхлората аммония фирмы «Western Electrochemical Company» (теперь «American Potash a. Chemical Corporation») был вызван контактом кристаллов перхлората с медными трубками нагревателей сушильных аппаратов. После того как медь была заменена нержавеющей сталью, пожары прекратились[108]. Было найдено, что перхлорат аммония наиболее чувствителен к воспламенению при содержании в нем 0,02—0,5% влаги, особенно если он загрязнен медью[108], и, возможно, в присутствии других металлических примесей[69]. Сказанное выше подтверждает другие сообщения об ускоряющем действии, оказываемом медью, на термическое разложение перхлоратов аммония[61] и пиридина[91]. К дополнительным мерам предосторожности, принятым на указанном заводе по производству перхлората аммония, относится быстрая сушка для ускоренного удаления из продукта влаги в критической области ее содержания и ежедневная промывка всех аппаратов[108]. При строительстве этого завода отделения быстрой и туннельной сушки и упаковки перхлората были размещены в отдельных зданиях из огнеупорных материалов и с облегченными взрывными стенами, а все электрическое оборудование изготовлено во взрывобезопасном исполнении[104,108].

Ниже приведены выдержки из обзора[109] требований к хранению перхлоратов (и обращению с ними), применяемых в качестве окислителей в взрывчатых составах и ракетном топливе (перхлораты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов).

Окислители. Химикаты, которые в определенных условиях (при высокой температуре или контакте с другими реакционноспособными химикатами) легко разлагаются с выделением кислорода, относятся к классу соединений, называемых окислителями. Примерами неорганических окислителей являются хлораты, перхлораты, перекиси и нитраты бария, натрия, калия, стронция, аммония и т. д. Органические окислители часто являются сильными взрывчатыми веществами, и для них существуют специальные инструкции по правилам хранения и обращения с ними. Поэтому здесь будут рассмотрены лишь неорганические окислители. В чистом состоянии окислители опасны только в пожарном отношении, так как они могут выделять кислород; опасность значительно возрастает и может произойти сильный взрыв, если они смешаны (или загрязнены) даже с малыми количествами некоторых углеродсодержащих и горючих материалов, таких, как дерево, бумага, порошки металлов, сера и т. д. Скорость реакции зависит от степени измельчения, смешивания, загрязнения, уплотнения и типа детонации. Пропитывание горячих материалов, в том числе обуви, одежды и т. д. пылью или растворами окислителей так же опасно, как тесная смесь мелко раздробленных окислителя и горючего. Описанные смеси очень чувствительны к нагреванию, трению и удару

Обращение с окислителями. 1. Окислители надо хранить и работать с ними только в помещеннях или зданиях огнестойкой конструкции. Они должны быть отделены от горючего, сгораемых материалов, порошков металлов и кислот, пока это не обязательно для ведения процесса. Помещения, в которых работают с окислителями, не должны использоваться для работы с горючими или сгораемыми материалами, в том числе и порошками металлов.

2. Аппаратура, предназначенная для работы с окислителями, должна быть выполнена только из несгораемых материалов и не должна использоваться для работы с горючими, сгораемыми веществами, порошками металлов и т. д.

3. Растворы окислителей должны находиться только в неабсорбирующей и негорючей таре.

4. Ремонт поврежденной, могущей гореть тары, нельзя производить в помещении склада, так как она может быть пропитана окислителем и воспламениться во время ремонта. Выброшенную тару необходимо сжигать на открытом воздухе и нельзя применять для других целей. Тара из горючего материала, пропитанная окислителем, сильно горит при воспламенении и может взорваться.

5. Лица, работающие с окислителями, как минимум защиты, должны носить «жароупорную одежду». Загрязненную одежду следует хранить в металлических кабинах. Для уменьшения опасности необходима частая стирка.

6. Небольшие количества брызг при работе с окислителем должны быть немедленно удалены. Такие брызги собирать нельзя. Если разлиты большие количества окислителя, верхний слой может быть собран при уверенности, что он не загрязнен.

Перхлораты образуют несколько менее чувствительные смеси, чем хлораты, и по возможности надо работать с ними. Преимущество применения перхлоратов заключается в их меньшей чувствительности к удару и трению; они не образуют свободной кислоты в присутствии влаги и менее опасны при случайном контакте со слабыми кислотами, входящими в виде основной частн в состав большинства смол, например канифоли, служащей для связывания пиротехнических смесей.

1. Собственно перхлорат аммония является взрывчатым веществом, однако взрывается он с трудом При обычных температурах NH_4ClO_4 стабилен, но разлагается, если температуру поддерживать на уровне 150 °С. Он имеет ту же степень чувствительности к удару, что и пикриновая кислота. Перхлорат аммония становится сильным взрывчатым веществом при смешивании с горючими веществами и порошками металлов.

2. Контейнеры для хранения перхлоратов и хлоратов представляют собой деревянные ящики, бочонки, бочки и иногда железные барабаны. Все поврежденные и сломанные контейиеры должны быть удалеиы из склада, разбрызганный материал быстро удален и уничтожен.

3. Пожар, если горит только перхлорат, может быть потушен водой.

Перхлораты, упакованные и хранящиеся в той упаковке, которая применялась для перевозки, или подобной ей, считаются пожароопасными (класс 1). В этом случае не дается указаний о том, на каких расстояниях следует хранить определенные количества перхлоратов. Если перхлораты упакованы и хранятся не в той упаковке, которая применялась для перевозки, то они относятся к взрывчатым веществам класса 2. Составы ракетного топлива, включающие полисульфид-перхлорат, содержащие более 74 вес. % окислителя, относятся к взрывчатым веществам класса 9. Требования к хранению определенных количеств ВВ различных

классов на соответствующих друг от друга расстояниях изложены в специальных инструкциях[109, 110].

Перхлораты аммония, бария, калия, магния и подобные перхлораты, именуемые «перхлораты, не указанные особо», классифицированы[42] как окислители, т. е. вещества, которые «легко выделяют кислород, вызывая сгорание органических веществ». При перевозке не более 0,454 *кг* (нетто) перхлоратов этой, менее опасной группы во внутреннем контейнере и не более 11,35 *кг* (нетто)—во внешнем контейнере, если нет особых указаний, не требуется специальной упаковки, маркировки и ярлыка, за исключением указания наименования содержимого на внешнем контейнере при перевозке груза водой. Максимальные количества перхлоратов, которые можно перевозить в одном внешнем контейнере по железной дороге, составляют 45,4 *кг*, воздухом[5] - 11,35 *кг* (пассажирским самолетом) и 45,4 *кг* (грузовым самолетом).

Горючие твердые вещества и окислители[42], за исключением соединений, для которых имеются специальные требования к упаковке, должны быть упакованы в тару, выполненную из материалов, не реагирующих с содержимым и не разлагающихся от воздействия хранящегося в ней химического вещества. Виды тары

1) металлические бочки или барабаны;
2) металлические барабаны (одна защелка);
3) деревянные бочки или кеги (бочонки);
4) деревянные бочки и бочонки с внутренними контейнерами или с соответствующей футеровкой для засыпки навалом;
5) деревянные бочки и бочонки с внутренними контейнерами или выложенные металлом для перевозки навалом;
6) ящики из листовой фибры с внутренними контейнерами—металлическими коробками; деревянные коробки со скользящей крышкой; фибровые коробки и ящики емкостью не более 2,27 *кг* или стеклянные склянки емкостью не свыше 0,454 *кг* каждая; места со стеклянными контейнерами должны весить не более 29,5 *кг* каждое;
7) деревянные ящики, выложенные металлом;
8) деревянные ящики с контейнерами внутри;
9) фибровые барабаны;
10) фанерные барабаны;
11) фанерные барабаны с металлическими барабанами внутри.

Для перхлората калия предусмотрено также применение плотных мешков, порошок из которых при перевозке не должен просеиваться[42].

Предписания, касающиеся перевозки водой опасных веществ[52], подобны приведенным выше требованиям к перевозке, хранению и упаковке перхлоратов аммония, бария, магния, калия и «не указанных особо перхлоратов», в такой же степени опасных[42]. На грузовых судах перхлораты должны храниться «на защищенной палубе, на палубе под крышей, в легко доступном кубрике или под палубой, но без груза на ней». Два первых

из перечисленных способов хранения относятся также к пассажирским судам.

Необходимо отметить, что перечисленные требования относятся лишь к немногим указанным выше перхлоратам, которые особенно пожароопасны при контакте с окисляемыми веществами. Поэтому грузоотправитель должен сам определить правильность использования той или иной тары (с соответствующими ярлыками) для упаковки других перхлоратов или их смесей, представляющих большую опасность.

Поскольку многие перхлораты являются взрывчатыми веществами, предусмотрены специальные правила их упаковки и перевозки[42]:

Пробы взрывчатых веществ и взрывчатых изделий. 1. Новые взрывчатые вещества, в том числе пиротехнические и взрывчатые составы, кроме ВВ, применяемых в армии, на флоте и в авиации, а также химических боеприпасов, должны быть рассмотрены и признаны безопасными для транспортировки. Только после этого разрешается их перевозка Исключение составляют образцы весом не более 2,3 *кг*, которые могут перевозиться по железной дороге и водой.

2. До перевозки взрывчатые изделия (опытные) должны быть обезврежены удалением элементов зажигания или другим путем.

3. При перевозке пробы взрывчатых веществ, средства инициирования и пиротехнические средства должны быть упакованы, маркированы и снабжены соответствующей инструкцией, как это требуется для находящегося в них взрывчатого вещества.

4. Пробы взрывчатых веществ, за исключением жидкого нитроглицерина, в том числе средства инициирования и пиротехнические средства, предназначенные только для лабораторных испытаний, могут перевозиться товарными вагонами, пассажирскими поездами и по шоссе при условии выполнения следующих требований:

а) Пробы взрывчатых веществ, в том числе и приспособления пиротехники или взрыва, должны быть упакованы в плотные картонные коробки или склянки, а также в прочную водостойкую бумагу, каждый образец должен содержать не более 0,28 *кг* взрывчатого вещества; упакованные вещества необходимо поместить в деревянные ящики и переложить опилками или подобным прокладочным материалом толщиной не менее 5 *см*.

б) Если образцы взрывчатых веществ для лабораторных испытаний находятся в металлической оболочке или таре, последняя должна быть тщательно обложена опилками или аналогичным прокладочным материалом и помещена в крепкий деревянный ящик, который в свою очередь необходимо упаковать в другой деревянный ящик. Прокладка между ящиками должна занимать пространство не менее 5 *см*.

в) Не более 100 детонаторов для лабораторного исследования можно перевозить в одной внешней упаковке; детонаторы должны быть переложены прокладочным материалом, как предусмотрено в п. 4,б.

г) Не более 20 образцов (по 0,28 *кг* ВВ) для лабораторного исследования может быть упаковано в одно место и перевезено в одном вагоне или в машине за один раз.

д) Вес взрывчатого вещества (нетто) должен быть указан отправителем на внешней части каждого ящика, поступающего на перевозку.

4) Каждое место, содержащее пробы взрывчатых веществ для лабораторного исследования, должно быть снабжено тщательно укрепленным ярлыком,

На каждый внешний контейнер, предназначенный для перевозки перхлоратов, рекомендуется вешать специальный ярлык с указанием степени пожаро или взрывоопасности данного перхлората.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kuney, Chem. Eng. News, **25**, 1658 (1947).
2. J. Bird, G. Jones, «Investigation of Explosion at O'Connor Electro-Plating Corporation, 922 East Pico Boulevard, Los Angeles, Los Angeles County, California, Feb., 20, 1947», U. S. bureau of Mines Explosives Division, Report No. 3034—C-443, 1947.
3. H. Roscoe, Proc. Roy. Soc. (London), **11**, 493 (1862).
4. M. Berthelot, C. r., **93**, 240 (1881).
5. A. Michael, W. Conn, Am. Chem. J., **23**, 444 (1900).
6. E. Deiss, Z. anal. Chem., **107**, 8 (1936).
7. O. Hackl, Z. anal. Chem., **107**, 385 (1936).
8. J. Meyer, W. Spormann, Z. anal. Chem., **107**, 387 (1936).
9. E. Kahane, Z. anal. Chem., **111**, 14 (1937).
10. E. Kahane, C. r., 17me Congr. chim. ind., Paris, sept.—oct., **1937**, 471.
11. R. Balks, O. Wehrmann, Bodenkunde u. Pflanzenernähr., **11**, 253 (1938).
12. F. Fichter, E. Jenny, Helv. Chim. Acta, **6**, 225 (1923).
13. D. Nicholson, J. Reedy, J. Am. Chem. Soc., **57**, 817 (1935).
14. M. Merchant, Metal Progress, **37**, 559 (1940).
15. W. Dietz, Angew. Chem., **52**, 616 (1939).
16. E. Deiss, Chem.-Ztg., **66**, 415 (1942).
17. J. Meyer, Chem.-Ztg., **66**, 415 (1942).
18. K. Gabiersch, Stahl u. Eisen, **63**, 225 (1943).
19. J. Reedy, Trans. III. Satet Acad. Sci., **36**, № 2, 129 (1943).
20. G. Smith, Chem. Products, **12**, 158 (1949).
21. E. Harris, Chem. Eng., **56**, № 1, 116 (1949).
22. T. Hikita, T. Asaba, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **54**, 253 (1951).
23. H. Moureu, H. Munsch, Arch. maladies profess. mèd. travail et sècuritè sociale, **12**, 57 (1951).
24. H. Burton, P. Prail, Analyst, **80**, 4 (1955).
25. H. Marusch, Chem. Teyhn. (Berlin), 8, 482 (1956).
26. W. Sobers, Foundry, **80**, № 8, 95, 216 (1952).
27. G. Smith, O. Goehler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 61 (1931).
28. G. Smith, J. Am. Chem. Soc., **75**, 184 (1953).
29. H. Wyck, Z. anorg. Chem., **48**, 1 (1906).
30. А. Зиновьев, ЖНХ, **3**, № 5, 1205 (1958).
31. А. Миссан, А. Сухотин, ЖНХ, **4**, 606 (1959).
32. N. Sidgwick, «Chemical Elements and Their Compounds», Oxford, Clarendon Press, 195.
33. A. Simon, M. Weist, Z. anorg. u. allg. Chem., **268**, 301 (1952).
34. M. Elliot. F. Brown, «Investigations of Explosion Hazards of Perchloric Acid and Mixtures of Perchloric Acid and Organic Materials», U. S. Bureau of Mines Report of Investigations R. I. 4169, Jan. 1948.
35. P. Jacquet, C. r., **205**, 1232 (1947).
36. P. Jacquet, Metal Finishing, **47**, № 11, 62 (1949).
37. L. Mèdard, P. Jacque, R. Sartorius, Rev. mèt., **46**, 549 (1949).
38. L. Mè derd, R. Sartorius, Mèt. poudres, **32**, 179 (1950).
39. E. Kahane, C. r., **227**, 841 (1948).

40. J Frazer, J Perry, пат США 2504119, 18/IV 1950 г
41. B Lewis, Report of Research and Technologic Work on Explosives, Explosions and Flames Fiscal Years 1947 and 1948, U S Bureau of Mines Report of Investigations R I 4502, July 1949
42 H Campbell, «Interstate Commerce Commission Regulations», Tariff No 10 New York, H Campbell, Agent, 1957.
43 California, State of Division of Industrial Safety «General Industry Safety Orders», Sacramento, 1957
44 Los Angeles City of, Bureau of Fire Prevention, «Dangerous Chemicals Code», Loc Angeles, Parker and Co , 1951
45. K Jacob, J Brabson C Stein, J Assoc Offic Agr Chemists, **34**, 171 (1960)
46 L Smith, National Safety News, **79**, № 58, 124 (1959)
47 Factory Mutual Engineering Division, «Handbook of Industrial Loss Prevention», New York, McGraw Hill Book Co , Inc 1959, p 58
47 Manufacturing Chemists Association «Perchloric Acid Solutions», Manual Sheet SD 11, 1947
49 National Safety Council, «Perchloric Acid», Date Sheet D 311
50 Association of Casualty and Surety Companies, «Perchloric Acid», Chemical Hazards Information Series C-44, 1953
51 B Smith, «Official Air Transport Restricted Articles Tariff», No 6 C, D Washington, Air Traffic Conference of America, 1959
52 United States Coast Guard, «Explosives of Other Dangerous Articles on Board Vessels», CG 187, D Washington, U S Government Printing Office, 1954
53 Chemical Specialties Manufacturers Association, Compilation of Labeling Laws and Regulations for Hazardous Substances», New York, 1958
54 Manufacturing Chemists Association, «Warning Labels», Manual L-1, 4th Revision, 1956
55 O Carlson, англ пат 10362, 3/VII 1897 г
56 O Carlson, швед пат 8487, 27/XI 1897 г
57 T Davis, «The Chemistry of Powder and Explosives, New York, John Wiley a Sons, Inc , 1943
58 A Marshall «Explosives 2nd ed Philadelphia Blakiston's Sons a Co , 1917
59 M Cook, «The Science of High Explosives» New York Reinhold Publishing Corp , 1958
60 В Плетц, ЖОХ, 5 173 (1935)
61 W Lothrop, G Handrick, Chem Rev **44**, 419 (1949)
62 S Gordon, C Campbell, Anal Chem , **27**, 1102 (1955)
63 H Heal, Can J Chem , **31**, 91 (1953)
64 R Raison, American Potash a Chemical Corp частное сообщение
65 P Naoum, R Aufschlager, Z ges Schiess u Sprengstoffw , **19**, 121 (1924)
66 M Dode, Bull Soc chim , **5**, № 5, 170 (1938)
67 F Washburn, Ed , «International Critical Tables, vol VII, New York, McGraw-Hill Book Co , Inc , 1930, p 489
68 J Schumacher, D Stern, Chem Eng Progr , **53**, 428 (1957)
69 D Stern, American Potash a Chemical Corp , частное сообщение
70 C Robinson, «Explosions, Their Anatomy and Destructiveness, New York, McGraw-Hill Book Co , Inc., 1944.
71 M Stross, G Zimmerman, Ind Eng Chem , News Ed , **17** 70 (1939)
72 P Heertjes, J Houtman, Chem Weekblad, **38**, 85 (1941).
73 J Dam, Chem Weekblad, **54**, 277 (1958)

74 S Brinkley, J Am Chem Soc , **62**, 3524 (1940)
75 F Hein, Chem Tech (Berlin), **9**, 97 (1957)
76 H Willard, J Kassner, J Am Chem Soc **52**, 2391 (1930)
77 B Maissen, G Schwarzenbach, Helv Chim Acta, **34**, 2084 (1951)
78 J Barlot S Marsaule, C r **228**, 1497 (1949)
79 A Wilson American Potash a Chemical Corp , частное сообщение
80 G Rohrback, G Cady, J Am Chem **69**, 667 (1947)
81 C Inman, R Oesterling, E Tyczkowski, J Am Chem Soc , **80**, 5286 (1958)
82 C Inman R Oesterling, E Tyczkowski, J Am Chem Soc , **80** 6533 (1958)
83 Pennsalt Chemicals Corp , «Pechloryl Fluorid», Booklet DC 1819, 1957
84 V Papesch, Chem Eng News, **37** № 28, 60 (1959)
85 W Gordon J Spinks, Can J Res , **18**, B, 358 (1940)
86 D Goddard, E Hughes, C Ingold, J Chem Soc , **1950**, 2559
87 K Hofmann, A Zedtwitz, Ber , **42**, 2031 (1909)
88 I Kabik, «Harards from Chlorates and Perchlorates in Mixtures with Reducing Materials», U S Bureau of Mines Information Circular I C 7340, 1945
89 R Datte, N Chatterjee, J Chem Soc **115** 1006 (1919)
90 R Spallino, Ann chim appl , **1**, 435 (1914)
91 V Kuhn, W Otting, Chem -Ztg , 74, 139 (1950)
92 M Zacherl, Mikrochem ver Mikrochim Acta, **33**, 387 (1948)
93 F Arndt, P Nachtwey Ber , 59B, 448 (1926)
94 F Arndt, T Severge, Chem Ztg , **74**, 139 (1950)
95 K Hofmann, R Roth D Hobold, A Metzler, Ber , **43** 2624 (1910)
96 E Weitz, H Schwechten, Ber , **59**, 2307 (1926)
97 F Weitz, H Schwechten, Ber , **60**, 545 (1927)
98 A Glasner, A Makovky, Bull Research Council Israel, **3** (1/2), 89 (1953)
99 K Hofmann, H Arnold, Ber , **39**, 3146 (1906)
100 E Herz герм пат 258679, 27/IV 1911 г
101 C Hare, M Boye, Phil Mag (Series 3), 370 (1841)
102 J Meyer W Spormann, Z anorg allg Chem , **228**, 341 (1936)
103 K Hofmann, A Zedtwitz, H Wagner Ber , **42**, 4390 (1909)
104 I Birkenbach, J Goubeau, Naturwiss , **18**, 530 (1930)
105 А Зиновьев, И Захарова, Г Кондрацкая, ЖНХ **3**, № 10, 2390 (1958)
106 G Sutcliffe. Textile Inst , **41**, 196T (1950)
107 F Warren, «Rocket Propellants», New York Reinhold Publishing Corp , 1958
108 Chem Eng , 62, № 12, 334 (1955)
109 Ordnance Corps U. S Department of the Army, «Ordnance Safety Manual», ORD M 7-224, 1951.
110 Institute of Makers of Explosives, «American Table of Distances», New York, 1955

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ПЕРХЛОРАТОВ

В этом приложении приведены (в виде таблиц) опубликованные в литературе данные, характеризующие зависимость растворимости перхлоратов щелочных металлов и аммония от температуры Кроме двухкомпонентных систем, рассмотрены некоторые трехкомпонентные системы, состоящие из указанных перхлоратов и соединений щелочных металлов, таких, как хлориды, сульфаты и др., а также двойная взаимная система Na_2SO_4—NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$—$NaClO_4$—H_2O

I. Система $NaClO_4$—H_2O

(данные Корнека и Дикли[1])

Температура °С	Плотность г/см³	Концентрация			Твердая фаза
		$NaClO_4$		H_2O	
		вес. %	г/100 г H_2O	вес. %	
0	—	62,87	169,32	37,13	$NaClO_4 \cdot H_2O$
15	1,663	65,63	190,95	34,37	$NaClO_4 \cdot H_2O$
25	1,683	67,82	210,75	32,18	
28	1,713	70,38	237,61	29,62	
50	1,749	73,26	273,97	26,74	
15	1,758	71,68	253,11	28,32	$NaClO_4$*
25	1,757	73,21	273,27	26,79	
38	1,757	72,83	268,05	27,17	
55	1,756	73,94	283,73	26,06	$NaClO_4$
75	1,757	75,01	300,16	24 99	
100	1,758	76,75	330,11	23,25	

* Метастабильное состояние

II Система $KClO_4$—H_2O*

(данные различных авторов, усредненные кривые)

Температура °С	Плотность г/см³	Концентрация		
		$KClO_4$		H_2O
		вес %	г/100 г H_2O	вес. %
0	1,005	0,75	0,76	99,25
10	—	1,05	1,06	98,95
15	1,0076	1,33	1,35	98,67
20	1,0085	1,65	1,67	98,35
25	1,0096	2,03	2,07	97,97
30	—	2,5	2,57	97,5
40	—	3,6	3,74	96,4
50	1,017	4,9	5,15	95,1
60	—	6,8	7,3	93,2
70	—	9,2	10,1	90,8
75	1,036	10,36	11,56	89,64
80	—	11,8	13,4	88,2
90	—	15	17,7	85
100	1,0681	18,2	22,25	81,8
120	—	25	33,3	75
140	—	32,5	48,1	67,5
180	—	46	85,2	54
200	—	52,5	110,5	47,5
225	—	60	150	40
250	—	67	203	33
265	—	70	233	30

* Во всех случаях твердая фаза—$KClO_4$.

III. Система $LiClO_4$ – H_2O

(данные Симмонса и Ропа[3])

Температура °С	Концентрация $LiClO_4$, вес. %	Концентрация $LiClO_4$, г/100 г H_2O	Концентрация H_2O, вес. %	Твердая фаза
0	29,9	42,65	70,1	
10	32,88	48,99	67,12	
20	35,95	56,13	64,05	
25	37,48	59,95	62,52	
30	38,87	63,59	61,13	
40	41,97	72,32	58,03	
64,6	50	100	50	
77,9	55	122,22	45	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$
89,2	60	150	40	
92,3	62,5	166,67	37,5	
94,3	65	185,7	35	
95,1*	66,32	196,9	33,68	
94,8	66,67	200	33,33	
93,2	70	233,3	30	
92,7	70,3	236,7	29,7	
92,53**	70,33	237	29,67	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$ + $LiClO_4 \cdot H_2O$
93,2	70,5	239	29,5	
97,3	71	244,8	29	
108,9	72,8	267,6	27,2	
120,7	75	300	25	$LiClO_4 \cdot H_2O$
148,5	85	—	15	
149*	85,45	—	14,55	
149,3	87,5	—	12,5	
145,75**	—	—	—	$LiClO_4 \cdot H_2O$ + $LiClO_4$
167,5	91,04	—	8,96	
172	91,11	—	8,89	$LiClO_4$
236*	100	—	0	

* Температура плавления.
** Тройная точка.

IV. Система NH_4ClO_4 – H_2O*

(данные Мазучелли и Роза[4]; даиные Фрита[5]—в скобках)

Температура °С	Концентрация NH_4ClO_4, вес. %	Концентрация NH_4ClO_4, г/100 г H_2O	Концентрация H_2O, вес. %
—2,72	9,84 (9,8)	10,91 (10,86)	90,16 (90,2)
0	10,73 (10,74)	12,02 (12,03)	89,27 (89,26)
15,2	15,95	18,98	84,05
25	19,89 (20,02)	24,83 (25,03)	80,11 (79,98)
34	23,32	30,41	76,68
45,1	27,64 (28,02)	38,20 (38,93)	72,36 (71,98)
55,2	31,55	46,09	68,45
65,1	35,37	54,73	64,63
75	39,05 (39,45)	64,07 (65,15)	60,95 (60,55)
84,7	42,54	74,03	57,46

* Карлсон[6] приводит даиные о растворимости (в г/см³) NH_4ClO_4 при 0—107 °С.

V. Система $NaClO_4$—$KClO_4$—H_2O

(даиные Геринга[7])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O: $KClO_4$	Концентрация, г/100 г H_2O: $NaClO_4$	Твердая фаза
25	2,07	—	$KClO_4$
	—	211	$NaClO_4 \cdot H_2O$
	0,87	210	$KClO_4$ + $NaClO_4 \cdot H_2O$
100	22,1	—	$KClO_4$
	—	329	$NaClO_4$
	9	333	$NaClO_4$ + $KClO_4$

VI. Система $NaClO_4$—$NaCl$—H_2O
(данные Корнека и Дикли[1])

Температура °С	Плотность г/см³	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
		$NaClO_4$	$NaCl$	
0	—	39,31	25,44	$NaCl$
	—	80,15	17,02	
	—	123,38	10,21	
	—	157,99	6,7	$NaCl + NaClO_4 \cdot H_2O$
	—	169,32	0	$NaClO_4 \cdot H_2O$
15	1,663	190,95	0	
25	1,683	210,75	0	
	1,683	207,74	4,27	$NaClO_4 \cdot H_2O + NaCl$
38	1,713	237,61	0	$NaClO_4 \cdot H_2O$
	1,713	234,97	3,55	$NaClO_4 \cdot H_2O + NaCl$
50	1,749	273,97	0	$NaClO_4 \cdot H_2O$
	1,749	271,08	3,03	$NaClO_4 \cdot H_2O + NaCl$
55	1,756	283,73	0	$NaClO_4$
	1,755	278,41	2,97	$NaClO_4 + NaCl$
75	1,757	300,16	0	$NaClO_4$
	1,757	296,36	3,32	$NaClO_4 + NaCl$
100	1,758	330,11	0	$NaClO_4$
	1,757	324,86	3,77	$NaOlO_4 + NaCl$
	1,664	237,07	4,92	$NaCl$
	1,532	107,54	6,55	
	1,567	83,3	17,71	

VII. Система $NaClO_4$—Na_2SO_4—H_2O
(данные Фрита[5])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	$NaClO_4$	Na_2SO_4	
25	208,64	0	$NaClO_4 \cdot H_2O$
	206,94	0,8	$NaClO_4 \cdot H_2O + Na_2SO_4$
	118,59	2,74	Na_2SO_4
	77,13	7,92	
	52,34	15,2	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	27,24	18,28	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	7,61	23,87	
	0	27,73	
60	289,11	0	$NaClO_4$
	293,96	1,15	$NaClO_4 + Na_2SO_4$
	184,82	1,06	Na_2SO_4
	113,03	2,39	
	51,3	11,3	
	25,15	21,91	
	0	45,35	

VIII. Система $KClO_4$—KCl—H_2O
(данные Бенрата и Брауна[8])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	KCl	$KClO_4$	
150	69,55	6,08	KCl
	70,16	9,28	
	65,06	20,82	$KCl + KClO_4$
	66,48	21,85	
	60,33	92,49	$KClO_4$
	43,16	29,49	
	39,02	29,90	
	26,53	39,3	

Продолжение (прилож. VIII)

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	KCl	$KClO_4$	
	18,78	42,82	
175	69,62	10,75	KCl
	72,81	13,41	
	68,38	36,96	
	68,75	39,58	KCl + $KClO_4$
	19,54	70,21	$KClO_4$
200	77,92	10,75	KCl
	79,18	24,9	
	76,45	34,74	
	76,01	48,21	
	72,36	52,36	
	53,71	71,01	$KClO_4$
	49,55	75,68	
	25,33	93,01	
	24,89	99,33	
225	84,31	33,55	KCl
	77,6	82,81	
	76,96	94,04	
	75,14	107,34	KCl + $KClO_4$
	76,74	113,95	
	74,29	111,43	
	40,3	126,94	$KClO_4$
	30,85	141,19	
250	93,01	25,33	KCl
	95,87	33,49	
	92,41	69,37	
	84,86	76,24	
	79,54	150,5	

Продолжение (прилож VIII)

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	KCl	$KClO_4$	
	80,81	155,89	KCl — $KClO_4$
	48,92	188	$KClO_4$
	(данные Бенрата[9])		
75	48,58	2,29	KCl + α $KClO_4$
100	52,09	5,29	
150	58,69	13,43	
200	75,37	35,16	
250	110,95	77,23	

IX. Система $KClO_4$—NaCl—H_2O

(данные Корнека и Ньюмейстера[10])

Температура °С	Плотность г/см³	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
		$KClO_4$	NaCl	
0	1,005	0,76	0	$KClO_4$
	1,214	1,01	35,86	$KClO_4$ + NaCl
	1,209	0	35,9	NaCl
25	1,013	2,07	0	$KClO_4$
	1,207	2,22	35,73	$KClO_4$ + NaCl
	1,198	0	36,3	NaCl
50	1,017	4,95	0	$KClO_4$
	1,205	4,5	36,52	$KClO_4$ + NaCl
	1,85	0	36,8	NaCl
75	1,036	11,55	0	$KClO_4$
	1,207	9,32	41,47	$KClO_4$ + NaCl
	1,176	0	37,9	NaCl
100	1,068	22,2	0	$KClO_4$
	1,116	19,75	10,44	
	1,153	17,6	20,75	
	1,19	15,92	30,81	
	1,216	14,51	38,37	$KClO_4$ + NaCl
	1,201	11,99	62,99	NaCl
	1,183	5,1	38,87	
	1,164	0	40	

X. Система $NaClO_4$—NH_4ClO_4—H_2O
(данные Фрита[5])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	$NaClO_4$	NH_4ClO_4	
25	0	25	NH_4ClO_4
	12,28	19,92	
	40,01	14,77	
	84,75	9,46	
	121,13	8,02	
	217	4,86	$NH_4ClO_4 + NaClO_4 \cdot H_2O$
	208,6	0	$NaClO_4 \cdot H_2O$
60	0	50,6	NH_4ClO_4
	19,96	41,67	
	43,86	31,58	
	74,5	25,02	
	154,97	17,14	
	288,33	7,4	$NH_4ClO_4 + NaClO_4$
	289,11	0	$NaClO_4$

XI. Система NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O
(данные Фрита[5])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4ClO_4	
25	0	25,03	NH_4ClO_4
	14,59	17,29	
	32,35	11,74	
	54,53	6,85	
	75,41	5,42	$NH_4ClO_4 + (NH_4)_2SO_4$
	76,55	2,18	$(NH_4)_2SO_4$
	77	0	

Продолжение (прилож. XI)

Температура °С	Концентрация, г 100 г H_2O		Твердая фаза
	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4ClO_4	
60	0	50,6	NH_4ClO_4
	10,6	43,01	
	18,81	39,41	
	27,07	35,13	
	40	28,72	
	54,42	22,26	
	80,42	16,12	$NH_4ClO_4 + (NH_4)_2SO_4$
	84,2	6,64	$(NH_4)_2SO_4$
	87,97	0	

XII. Система NH_4ClO_4—NH_4OH—H_2O*
(данные Кольтгофа и Стенжера[11])

Плотность г/см³	Концентрация, г/100 г H_2O	
	NH_3**	NH_4ClO_4
1,095	0	24,44
1,092	0,87	24,92
1,089	1,75	25,69
1,088	2,64	26,76
1,086	3,42	27,72
1,084	5,5	30,2

* Растворимость NH_4ClO_4 в растворе NH_4OH при 25°С.
** Кроме аммиака связанного в виде NH_4ClO_4

XIII. Система NH_4ClO_4—NaCl—H_2O

(данные Шумахера и Стерна[12])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	NaCl	NH_4ClO_4	
25	0,09	25,2	NH_4ClO_4
	7,16	25	
	13,9	22,6	
	21,5	21,5	
	30	20	
	35,15	20,3	NaCl, NH_4ClO_4
	35,4	14,2	NaCl
	35,2	5,8	
	35,9	0	
50	1	41,8	NH_4ClO_4
	13,3	38,3	
	19,2	36,6	
	30,2	35,8	
	35,4	32,5	NaCl, NH_4ClO_4
	36,2	26,8	NaCl
	36,2	10,8	
	36,1	0	
80	0	66,7	NH_4ClO_4
	21,1	60,4	
	29,6	58,5	
	35,45	57,45	NaCl, N_4HClO_4
	36,7	10,6	NaCl
	37,6	0	

XIV. Система NH_4ClO_4—$NaHCO_3$ – H_2O

(данные Рибена[13])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	NH_4ClO_4	$NaHCO_3$	
0	12,02	0	NH_4ClO_4
	13,04	7,57	NH_4ClO_4, $NaHCO_3$
	0	7	$NaHCO_3$
20	21,8	0	NH_4ClO_4
	23,19	10,77	NH_4ClO_4, $NaHCO_3$
	0	9,6	$NaHCO_3$
30	27,9	0	NH_4ClO_4
	30,21	12,91	NH_4ClO_4, $NaHCO_3$
	0	11,1	$NaHCO_3$
40	34,2	0	NH_4ClO_4
	36,43	14,74	NH_4ClO_4, $NaHCO_3$
	0	12,7	$NaHCO_3$
50	42	0	NH_4ClO_4
	45,9	17,55	NH_4ClO_4, $NaHCO_3$
	0	14,4	$NaHCO_3$
60	50,2	0	NH_4ClO_4
	57,61	21,76	NH_4ClO_4, $NaHCO_3$
	0	16	$NaHCO_3$

XV. Система $LiClO_4$—NaCl—H_2O
(данные Рибена[13])

Температура °С	Концентрация, г/100 г H_2O		Твердая фаза
	$LiClO_4$	NaCl	
20	0	35,87*	NaCl
	30,39	26,92	
	49,89	22,02	NaCl + $LiClO_4 \cdot 3H_2O$
	51,42	14,94	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$
	52,83	8,23	
	56,13	0	
40	0	36,37*	NaCl
	47,53	23,38	
	68,86	19,18	NaCl + $LiClO_4 \cdot 3H_2O$
	68,83	14,66	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$
	69,14	6,76	
	72,32	0	
60	0	37,12*	NaCl
	36,83	26,49,	
	63,15	21,22	
	92,56	16,56	NaCl + $LiClO_4 \cdot 3H_2O$
	90,78	11,36	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$
	90,4	6,42	
	93,8	0	
80	0	38,03*	NaCl
	30,52	29,25	
	66,74	21,9	
	107,7	16,8	
	133,5	15,3	NaCl + $LiClO_4 \cdot 3H_2$
	129,2	10,75	$LiClO_4 \cdot 3H_2O$
	126,4	5,5	
	126,2	0	

* Значения для NaCl приведены по Сейделу[2].

XVI. Система Na_2SO_4 – NH_4ClO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – $NaClO_4$ – H_2O (при 25 °С)
(данные Фрита[5])

Концентрация, г/100 г H_2O				Твердая фаза
Na_2SO_4	$NaClO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4ClO_4	
0	0	75,5	5,43	$(NH_4)_2SO_4$ + NH_4ClO_4
6,39	0	72,86	4,99	
12,94	0	70,4	5,01	$(NH_4)_2SO_4$ + NH_4ClO_4 + *D**
15,4	0	72,9	0	$(NH_4)_2SO_4$ + *D*
12 84	0	70,85	4,29	NH_4ClO_4 + *D*
17,35	0	54,21	5 01	
24,73	0	37,82	5,86	
36,32	0	23,47	6 77	
40,9	0	19,45	7,36	NH_4ClO_4 + *D* + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
42,8	0	23,4	0	*D* + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
41,42	0	21,81	2,65	
17,14	0	50,35	6,71	NH_4ClO_4
37,52	0	10,54	12,53	NH_4ClO_4 + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
35,03	0	0	21,02	
25,42	20,48	0	15,15	
18,58	41,96	0	11,58	
15,2	52,2	0	0	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + Na_2SO_4
13 41	58,12	0	10,3	NH_4ClO_4 + Na_2SO_4 (?)
0,81	211	0	0	Na_2SO_4 + $NaClO_4 \cdot H_2O$
0	217	0	4,86	NH_4ClO_4 + $NaClO_4$ H_2O
0,65	212	0	4,76	NH_4ClO_4 + Na_2SO_4 + $NaClO_4 \cdot H_2O$

* *D*—соль состава Na_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4$ $4H_2O$.

XVII. Система Na_2SO_4—NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$—$NaClO_4$—H_2O (при 60 °С)

(данные Фрита[5])

Концентрация, г на 100 г H_2O				Твердая фаза
Na_2SO_4	$NaClO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4ClO_4	
0	0	80,4	16,1	$(NH_4)_2SO_4$ + NH_4ClO_4
10,22	0	78,17	13,74	
17,94	0	77,13	13,06	
31,95	0	75,91	11,1	$(NH_4)_2SO_4$ + NH_4ClO_4 + Na_2SO_4
32,69	0	75,5	5,93	$(NH_4)_2SO_4$ + Na_2SO_4
34,92	0	78,93	0	
33,5	0	41,4	19,1	NH_4ClO_4 + Na_2SO_4
33,5	0	19,2	29,6	
33,1	0	0	45,1	
22,5	18,7	0	38,6	
8,65	50,26	0	28,83	
5,64	70,48	0	26,03	
3,16	96,7	0	19,9	
2,06	159,8	0	20,03	
1,12	183,4	0	14,96	
0,97	293	0	7,43	NH_4ClO_4 + Na_2SO_4 + $NaClO_4$
0	288	0	7,4	NH_4ClO_4 + $NaClO_4$
1,14	294	0	0	Na_2SO_4 + $NaClO_4$

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Cornec, J. Dickely, C. r., **184**, 1555 (1927); Chem. Abstr., **21**, 3296 (1923).
2. A. Seidell, «Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds», 3d Ed., vol. 1, New York, D. Van Noresrand Co., 1940. Supplement to 3d Ed., 1952.
3. J. Simmons, C. Ropp, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1650 (1928).
4. A. Mazzucchelli, A. Rosa, Atti. Accad. Lincei, **30**, № 5, II, 270 (1921).
5. F. Freeth, Rec. trav. chim., **43**, 475 (1924).
6. B. Carlson, Klason's Tidsskrift, 247 (1910), «Tables annuelles», 1,374 (1910).
7. E. Hering, Thesis, University of Strasbourg (1926).
8. V. Benrath, A Braun, Z. anorg. allg. Chem., **244**, 348 (1940); Chem. Abstr., **35**, 4275 (1941).

9. V. Benrath, Z. anorg. allg. Chem., **252**, 86 (1943); Chem. Abstr., **38**, 3859 (1944).
10. E. Cornec, A. Neumeister, Caliche, **10**, 492 (1929); Chem. Abstr., **23**, 5091 (1929).
11. I. Kolthoff, V. Stenger, J. Phys Chem., **38**, 639 (1934); Chem. Abstr., **28**, 5314 (1934).
12. J. Schumacher, D. Stern, Chem. Eng. Progr., **53**, 428 (1957).
13. W. Reburn (American Potach a. Chemical Corp.), частное сообщение, 1957.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ОБЪЕМ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ПЕРХЛОРАТОВ

Мировое производство перхлоратов до первой мировой войны[1] составляло 2—3 тыс. *т/год*. В связи с широким применением перхлоратов в качестве компонентов взрывчатых веществ и ракетных топлив в настоящее время публикуются далеко неполные сведения о свойствах, производстве и применении перхлоратов. Ниже приведены некоторые статистические данные о потреблении и производстве различных перхлоратов:-

Страна	Перхлораты	Потребление, *т*
Канада[9]		
1953	$KClO_4$	57
1954	$KClO_4$	45
1955	$KClO_4$	50
1956	$KClO_4$	63
США (импорт)		
1947	$KClO_4$	55[6]
1956	Вместе с хлоратами	315[10]
1957	То же	335[10]

Объем производства перхлоратов

Страна	Годы	Перхлорат	Объем производства *т*
Германия (г. Биттерфельд)	1914—1918	Перхлораты	20 тыс. в год[1]
	1946	$NaClO_4$	15 *т/мес*[2]
		$KClO_4$	80 *т/мес*[2]
Италия	1914—1918	Перхлораты	30 *т/мес*[3]

Продолжение

Страна	Годы	Перхлорат	Объем производства *m*
Швеция[4]			
г. Мансбо	1894 -1920	NH_4ClO_4	4147
		$KClO_4$	1281
	1905	NH_4ClO_4	11
	1910	NH_4ClO_4	215
	1916	NH_4ClO_4	735
г. Трольхеттен . . .	1915*	NH_4ClO_4	750 в год**
		$KClO_4$	475 в год**
США	1908—1910	$KClO_4$	90 в год[5]
	1943	$KClO_4$	2400 (прибл.)
	1951	$KClO_4$	4370[6]
		NH_4ClO_4	387[6]
	1954	$KClO_4$	826[6]
		NH_4ClO_4	3952[6]
	1958	NH_4ClO_4	7—8 тыс. (прибл.[7])
	1958**	NH_4ClO_4	18 тыс.[6]
	1960—1961***	NH_4ClO_4	50—100 тыс. (прибл.[8])

* По настоящее время.
** Мощность.
*** Потребность.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Merck, Aktiengesellschat, частное сообщение, нобярь 1957.
2. FIAT Final Report N. 732 Electrochemical Operations at I. G. Farbenindustrie A. G, Bitterfeld, Febr., 1946.
3. Italian Trade Commissioner, частное сообщение, декабрь 1957.
4. Stockholm's Superfosfat Fabriks Aktiebolog, частное сообщение, ноябрь 1957.
5. Hooker Elektrochemical Company, частное сообщение, октябрь 1957.
6. Bureau of Census, Facts for Industry Series M19A-05, Inorganic Chemicals and Gases, 1955, pp. 8, 9, 15, Washington, 1957.
7. Chemical and Engineering News, **36**, № 51, 11 (1958). Perchlorates Go Big League.
8. Chemical Week, **83**, № 3, 91, 94 (1958). Power, Paper, Future Crops for Chlorates.
9. Canadian Consulate General, частное сообщение, ноябрь 1957.
10. Minerals Jearbook, vol. I, p. 956, U. S. Bureau of Mines, 1958.

*ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. В П. Бабаева, А. А Зиновьев, Влияние концентрации хлорной кислоты на ее термическое разложение, ЖНХ, **8**, 567 (1963).
2. М. Буковская, М. А. Порай-Кошиц, Кристаллическая структура двойной соли пентааминперхлората меди и перхлората аммония, Кристаллография, **5**, 140 (1960).
3. А. М. Голуб, О. О. Баран, Синтез нейтрального перхлората висмута. Висн. Киевск. Унив. 1960, № 3, Сер. Астрон., Физ.-хим., стр. 66.
4. А. М. Голуб и др., Свойства перхлоратов свинца и двухвалентной ртути. Укр. хим. журн., 27, 443 (1961).
5. Г. Н. Дорофеенко и др., Хлорная кислота и ее соединения как катализаторы в органическом синтезе. IX. Синтез кетонов пиррольного ряда, ЖОХ, **33**, № 2, 586 (1963).
6. Г. Н. Дорофеенко, В. И. Дуленко, Перхлорат магния (Ангидрон)—новый катализатор реакции ацетилированиия, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева 7, № 1, 120 (1962).
7. Г. Н. Дорофеенко, Н. В. Джигирей, Хлорная кислота и ее соединения как катализаторы в органическом синтезе. XI. Каталитическое присоединение карбоновых кислот к циклогексену. Укр. хим. журн., 29, № 6, 616 (1963).
8. Г. Н. Дорофеенко и др., Хлорная кислота и ее соединения как катализаторы в органическом синтезе. VI. Перхлорат магния (ангидрон)—удобный катализатор ацилирования органических соединений ангидридами кислот, ЖОХ, **32**, № 9, 3047 (1962).
9. Г. Н. Дорофеенко, Л. В. Полищук, Хлорная кислота и ее соединения как катализаторы в органическом синтезе, ЖОХ, 32, № 2, 364 (1962).
10. И. А. Захарова и др., Диаграмма плавления в системе $NaClO_4$—$LiClO_4$, Ж. неорг. хим., 5, 914 (1960).
11. А. А. Зиновьев, В. П. Бабаева, Термическое разложение хлорной кислоты. Ж. неорг. хим., **6**, 271 (1961).
12. А. А. Зиновьев, Н. В. Кривцов, Безводный перхлорат свинца. Ж. неорг. хим., **5**, 1418 (1960).
13. А. А. Зиновьев, Н. А. Широва, О получении и свойствах перхлората четырехвалентиого церия. Ж. неорг. хим., **5**, 540 (1960).
14. А. А. Зиновьев, И. А. Захарова, Перхлорат гидроксиламмония $(NH_3OH)ClO_4$, Ж. неорг. хим., **5**, 775 (1960).
15. А. А. Зиновьев, В. И. Наумова, Перхлораты аммиакатов железа, никеля и кобальта, Ж. неорг. хим., 7, 52 (1962).
16. А С. Карнаухов, А. В. Макин, Растворимость в тройной системе $KClO_4$—KCl—H_2O при 0 и 10°. Уч. зап. Ярослав. Гос. пед. ин-та, **32**, 309 (1959).
17. Л. И. Кудинова, Перхлорат стронция, Ж. неорг. хим., 7, 431 (1962).

* Этот раздел составлен Л. С. Гениным и М. И. Пасманик.

18. Л. С. Лилич и др., Давление паров воды в системе $Me(ClO_4)_2$—$HClO_4$—H_2O, Ж. неорг. хим., 7, 377 (1962).
19. Д. Ромоданова, В. И. Рашупкин, Сгорание перхлората аммония, ЖФХ, 36, 1554 (1962).
20. Я. Я. Росоловский и др., Получение ангидрида хлорной кислоты, Ж. неорг. хим , 5, 2148 (1960).
21. Д. П. Семченко, В. В. Карапиш, Растворимость хлора в хлорной кислоте, Научн. тр. Новочерк. политехн. ин-та, 19 (1956).
22. Д. П. Семченко, К. Г. Ильин, Анодное окисление хлорида до перхлората, Труды Новочерк. политехн. ин-та им. Серго Орджоникидзе, 47/61, 139 (1958).
23. С. М. Скуратов и др. К вопросу об энтальпиях образования некоторых перхлоратов, Ж. неорг. хим. 7, 677 (1962).
24. И. Е. Фдис, Термодинамический анализ процессов восстановления хлоратов сернистым ангидридом и метиловым спиртом, ЖПХ, 33, № 8, 1750 (1960).
25. Л. И. Чудинова, Термическая дегидратация и разложение перхлоратов магния, кальция и бария. Изв. высш. учебн. зав., сер. «Химия и хим. технол.», 357 (1962).
26. Л. И. Чудинова, Перхлорат стронция. Ж. неорг. хим., 7, 431 (1962).
27. Л. И. Чудинова, О термическом обезвоживании и разложении перхлоратов магния, кальция и бария, Химия и хим. технол., № 3, 357 (1962).
28. Ф. Шольмоши, Л. Ревес, Катализ реакций в твердой фазе. Термический распад перхлората аммония в присутствии окиси железа. Кинетика и катализ, № 1, 88 (1963).
29. С. А. Щукарев, З. У. Борисова и др. О теплотах растворения гексагидратов перхлоратов кадмия и ртути, ЖОХ, 30, № 12, 3857 (1960).
30. G. K. Adams и др., Сгорание ракетного топлива на базе перхлората аммония, Symp. Combust. 8th Pasadena, Calif., 1960, 693 (publ. 1962).
31. I. Ahlberg, Изучение гидролиза ионов металлов. Гидролиз двухвалентной ртути в среде перхлоратов, Acta Chem. Scand. 16, № 4, 887 (1962).
32. E. W. Albaugh и др., Определение $KClO_4$ в присутствии иона хлорида ионным обменом и неводным титрованием. Anal. Chem., 35, № 2, 153 (1963).
33. N. W. Alcock, T. C. Waddington, Реакция иода с перхлоратом серебра, J. Chem. Soc., № 6, 2510 4 (1962).
34. W. H. Andersen, R. E. Pesante, Скорость реакции и характеристика перхлората аммония при детонации, Symp. Combust. 8th. Pasadena, Calif., 1960, 705 (publ. 1962).
35. E. A. Arden и др., Наблюдение за сжиганием перхлората аммония. Combust. flame, 6, № 1, 21 (1962).
36. A. M Azzan, J. A. W. Shimo, Кинетика и механизм некоторых реакций окисления-восстановления. I. Восстановление растворов хлоратов Fe^{2+} в среде хлорной кислоты, Z. physik. Chem., 33, 190 (1962).
37. T. Asaba, T. Hikita, Термическое разложение перхлората лития, Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 1890 (1960).
38. J. Badoz-Lambling, V. Plichen, Реакции хлорида и перхлората в уксусном ангидриде, Bull. Soc. chim. France, № 5, 1014 (1963).
39. K. W. Bagnell и др., Перхлорат урана, J. Chem. Soc., 1962, 1655.
40. N. T. Barker и др., Координация перхлоратов в комплексах металлов, Proc. Chem. Soc., 1961, 335.

41. A. S. Benito, A. P. Masia, Энергия решетки перхлоратов щелочных металлов, Anal. real soc. espan. Fis. y quim., 58B, 273 (1962).
42. M. W. Breiter, Емкость двойного слоя и присутствие метанола на платине в растворах хлорной кислоты, Electrochim. acta, 17, 533 (1962).
43. E. A. Burns, R. F. Muraca, Определение воды методом К. Фишера в перхлорате аммония аппаратом для автоматического титрования, Anal. chem., 34, № 7, 848 (1962).
44. A. P. Ter Borg и др , Химия циклогептатриена. ч. III. Образование солей тропилия (перхлората), Rec. trav. chim. Pays-Bas., 81, № 2, 164 (1962).
45. W. Child, E. S. Amis, Изучение переноса и явлений сольватации II. Перхлорат серебра в воде, водном этиловом спирте и этиловом спирте с растворителями, J. Inorg. a. Nuclear Chem., 16, № 1—2, 114 (1960).
46. J. W. Connoly, A. J. Raymond, Алкилперхлораты, J. Am. Chem. Soc., 83, 3958 (1961).
47. H Dahn и др., Кислотная функция J_0 хлорной кислоты в системе диоксан—вода. Chem. Ber., 93, № 7, 1572 (1960).
48—49. W. Feitknecht, W. Michaelis, О гидролизе растворов перхлората трехвалентного железа, Helv. chim. acta, 45, № 1, 212 (1962).
50. P. G. Ferrihi, A. Marker, Взрыв, вызванный перхлоратом тропилия, Angew. Chem., 74, № 14, 488 (1962).
51. R. Friedman, J. B. Levy, Дальнейшее изучение взрывчатости чистого перхлората аммония, U. S. Dept. Com. Office Tech. Serv. PB Rept. 146755, 18 стр. (1961).
52. A. K. Galwey, P. W. M. Jacobs, Термический взрыв перхлората аммония, J. Chem. Soc., 1960, 5031.
53. A. L. Gatzke, R. Stewart, Перхлораты карбония в растворе хлороформа, Can. J. Chem., 39, № 9, 1849 (1961).
54. A. Giguère, R. Savoie, Инфракрасный спектр и молекулярная структура абсолютной хлорной кислоты, Can. J. Chem., 40, № 3, 495 (1962).
55. A. A. Gilliland, W. H. Johnson, Теплота образования перхлоратов лития, аммония и натрия, J. Res. Nat. Bur. Stand., 65A, № 1, 67 (1961).
56. A. Gilliland, Теплота образования перхлората нитрония, J. Res. Nat. Bur. Stand., 66A, № 6, 447 (1962).
57. L. J. Gordon, J. P. Coughlin, Подбор оптимального твердого ракетного топлива (окислители NH_4ClO_4, NO_2ClO_4), ARS Journal, 32, № 9, 1419 (1962).
58. E. Haeuseler, Сравнение методов определения температуры плавления взрывчатых веществ, Explosivstoffe, 10, № 5, 97 (1962).
59. G. P. Haight, Механизм восстановления перхлората и нитрата на капельном ртутном электроде при катализе молибдатом, Acta Chem. Scand., 15, 2012 (1961).
60. A. Hermoni, A. Salmon, Каталитическое разложение перхлората аммония, Symp. Combust. 8th Pasadena, Calif., 1960, 656 (publ. 1962).
61. J. Hershkowitz и др., Сгорание в рыхлых гранулированных смесях $KClO_4$ и Al, Symp. Combust. 8th Pasadena. Calif., 1960, 720 (publ. 1962).
62. E. Hesford, H. A. C. McKay, Экстракция уранилперхлората трибутилфосфатом, J. Inorg. a. Nuclear Chem., 13, № 1—2, 165 (1960).
63. M. D. Horton, E. W. Price, Вспышка спрессованного перхлората аммония, ARS Journal, 32, № 11, 1745 (1962).

64. P. W. M. Jacobs, A. R. Tariq Kureishy, Влияние добавок на термическое разложение перхлората аммония, Symp. Combust. 8th Pasadena, Calif., 1960, 672 (publ. 1962).
65. P. W. M. Jacobs, A. R. Tariq Kureishy, Термическое воспламенение системы NH_4ClO_4—Cu_2O, J. Chem. Soc., февраль, 556 (1962).
66 J. K. Johannesson, Определение хлората изотопным разбавлением перхлоратом калия с Cl^{36}, Anal. Chem., 34, 1111 (1962).
67. W. H. Johnson, A. A. Gilliland, Теплота разложения перхлората калия, J. Res. Nat. Bur. Stand., 65A, № 1, 63 (1961).
68. P. A. Kirkov, Различная емкость электрохимического двойного слоя в растворах перхлоратов, Croat. chem. acta, 34, № 1, 31 (1962).
69. H. M. Kissman и др., Фторированные стероиды. II. Реакция перхлорилфторида с стероидами, J. Am. Chem. Soc., 82, № 9, 2312 (1960).
70. F. Klages, P. Hegenberg, Получение растворов безводной хлорной кислоты в галогенированных углеводородах и моногидратах хлорной кислоты, Angew. Chem., 74, 902 (1962).
71. F. Klanberg и др., Изучение существования перхлоратных комплексов ионов металлов с переходной валентностью в водной хлорной кислоте методом ядерно-магнитного резонанаса. Inorg. Chem., 2, 139 (1963).
72. V. Krishnan, C. Patel, Исследование титанилперхлората, Chem. a. Ind., № 10, 321 (1961).
73. A. Legendre, Получение перхлоратов электролизом, Chim. Ing-Techn., 34, № 5, 379 (1962).
74. J. B. Levy, R. Friedman, Вспышка чистого NH_4ClO_4, Symp. Combust. 8th Pasadena, Calif., 1960, 663 (publ. 1962).
75. F. J. Llewellyn, J. M. Waters, Магнитная чувствительность и кристаллическая структура нитритбис-(этилендиамин)-никельперхлората, J. Chem. Soc. октябрь, 3845 (1962).
76. M. M. Markowitz и др., Новый метод конверсии неорганических солей в соответствующие перхлораты, J. Inorg. a. Nuclear Chem., 16, №.1-2, 159 (1960).
77. M. Markowitz и др., Дифференциальный термический анализ перхлоратов. V. Система $LiClO_4$—$KClO_4$ J. Phys. Chem., 65, № 2, 261 (1961).
78. M. M. Markowitz, D. A. Boryta, Замедление термического разложения перхлората лития, J. phys. Chem., 66, № 2, 358 (1962).
79. G. Mascherpa и др., Равновесие жидкая—твердая фаза в бинарной системе хлорная кислота—вода, Compt. rend., 254, № 18, 3213 (1962).
80. R. A. Matheson, Электропроводность разбавленного водного перхлората кадмия, J. phys. Chem., 66, № 3, 439 (1962).
81. P. R. Murthy, C. C. Patel, Перхлорат цирконила, Naturwissenschaften, 48, 693 (1961).
82. K. C. Narasimham и др., Влияние вращения анода при получении перхлоратов, Rocz. chem., 36, № 4, 685 (1962).
83. C. E. Nordman, Кристаллическая структура гидроксоний-перхлората при —80 °C ($HClO_4 \cdot H_2O$), Acta cryst., 15, 18 (1962).
84. A. Olin, Применение «Self-madium» метода для гидролиза раствора перхлората двухвалентного свинца, Acta Chem. Scand., 14, № 4, 814 (1960).
85. H. W. Otto, Разложение иона перхлората в расплавах (358—416 °C, перхлораты Li, Na и K в расплавах щелочей и нитратов), Dissert. Abstr., 22, № 7, 2184 (1962).

86. L. Rajdowski, A. Olin, Изучение гидролиза ионов металлов. 39. Гидролиз Pb^{2+} в перхлоратах магния и бария, Acta Chem. Scand, 16, № 4, 983 (1962).
87. S. Patai и др., Реакции между твердыми веществами. III. Некатализируемая, катализируемая и ингибируемая реакция перхлората калия с полидивинилбензолом, J. Appl. Chem., 12, № 5, 217 (1962).
88. S. Patai и др., Реакции между твердыми веществами. IV. Реакция перхлората натрия, бромата калия и иодата калия с полидивинилбензолом J. Appl. chem., 12, № 5, 225 (1962).
89. P'ei Chuan Chow, Производство хлората калия, Hua Hsuch Kung Yeh, № 4, 27 (1957).
90. J. C. Petricciani и др., Влияние примеси хлората на термическую стабильность перхлората аммония J. Phys. Chem., 64, 1309 (1960).
91. G. A. Rechnitz, H. A. Laitineu, Исследование восстановления перхлората, катализируемого молибденом, Anal. Chem., 33, № 11, 1473 (1961).
92. J. E. Reynolds, Th. W. Clapper, Производство перхлоратов, ч. I. Chem. Eng. Progr., 57, № 11, 138, 140, 143 (1961).
93. J. E. Reynolds, Th. W. Clapper, Производство перхлоратов. ч. II. Chem. Eng. Progr., 57, № 12, 94 (1961).
94. W. Sauermilch, Пиридинперхлорат—бризантное взрывчатое вещество, Chem. Labor u. Bet., 13, № 5, 200 (1962).
95. A. Schönberg, G. Schütz, Дегидрирование хроманона с помощью перхлората трифенилметила, Chem. Ber., 93, № 7, 1466 (1960).
96. P. P. Seward, H. W. Otto, Скорость диссоциации иона перхлората в расплавленной гидроокиси натрия, J. Phys. Chem., 65, 2078 (1961).
97. A. E. Simchen, Точка плавления и термическое разложение перхлората калия, J. Phys. Chem., 65, № 7, 1093 (1961).
98. F. Simonyi и др., Определение перхлората, Z. anal. Chem., 194, № 2, 106 (1963).
99. G. F. Smith, Регенерация отработанного перхлората магния, служившего для осушки, Talanta, 9, 65 (1962).
100. G. F. Smith, Получение концентрированной хлорной кислоты, Talanta, 10, 413 (1963).
101. F. Solymosi, L. Révész, Термическое разложение перхлората аммония в присутствии окиси цинка, Nature, 192, № 4797, 64 (1961).
102. E. Solymost, A. Revez, Термическое разложение перхлората аммония в присутствии окиси цинка, Mag. Kem. Fol., 67, 459 (1961).
103. A. W. Tiedeman, E. F. Reichenbecher, Усовершенствованный метод определения перхлората аммония в порошках, U. S. Dept. Com. Office Tech. Serv –AD 266690, 3 стр. (1961).
104. B. Tremillon, Вольтаметрия H_2—$HClO_4$ систем в ацетонитриле с использованием платинированного платинового электрода, получение безводного раствора $HClO_4$ в ацетонитриле, J. Electroanal. Chem., 1. 241 (1959/1960); 3, № 4, A192 (1962).
105. S. Tsuchiya, Температура пламени пропеллантов на базе перхлората аммония, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem., 65, № 6, 843 (1962).
106. J. Vandenkerckhove, A. Jaumotte, Механизм горения и эрозия при сжигании ракетного топлива на базе перхлората аммония. Symp. Combust. 8th Pasadena, Calif., 1960, 689 (pub. 1962).
107. G. Vicentini и др., Комплексы титанил- и уранилперхлоратов с диоксаном, Chem. Ber., 94, № 4, 1063 (1961).
108. G. Vicentini и др., Сообщение о реакции диоксана с гидратами перхлоратов некоторых элементов с переходной валентностью, Chem. Ber., 94, № 4. 1153 (1961)

109. F. Vláčil, Правила безопасной работы с хлорной кислотой, Chemické listy, **54**, № 5, 467 (1960).
110. A. G. Whittaker, D. C. Barham, Скорость горения отдельного кристалла перхлората аммония, ARS Journal, **32**, № 8, 1273 (1962).
111. G. Werner, K. Keller, Обмен анионами перхлората амина и галогенидов калия при растирании и определение с помощью инфракрасной спектроскопии, Chem. Ber., **93**, № 6, 1274 (1960).
112. J. K. Wilmshurst, Вибрационный спектр неорганических молекул (в том числе перхлората лития). J. Chem. Phys., **36**, № 9, 2415 (1962).
113. Пат. США 2929680, 22/III 1960 г. Получение перхлората лития.
114. Пат. США 2982617, 2/V 1961 г. Получение перхлорилфторида.
115. Пат. США 2982618, 2/V 1961 г. Каталитический процесс получения перхлорилфторида.
116. Пат. США 2972514, 21/II 1961 г. Получение перхлората аммония.
117. Пат. США 2998299, 29/VIII 1961 г. Производство перхлората лития из гидроокиси.
118. Пат. США 3000716. Ускорители горения для твердого ракетного топлива.
119. Пат. США 3006743. Твердое ракетное топливо, содержащее декабораны (NH_4ClO_4, перхлорат нитрония).
120. Пат. США 3020124, 6/II 1962 г. Перхлораты.
121. Пат. США 3038782, 12/VI 1962 г. (соответствует канад. пат. 642202). Производство перхлората натрия.
122. Пат. США 3056656, 2/X 1962 г. Водная хлорная кислота.
123. Пат. США 3075827, 29/I 1963 г. Производство безводного перхлората лития.
124. Пат. ФРГ 1076094, 25/II 1960 г. Процесс получения перхлоратов щелочных металлов электролизом.
125. Пат. ФРГ 1080080. Безводный перхлорат лития.
126. Пат. ФРГ 1107206, 25/V 1961 г. Процесс получения перхлорилфторида.
127. Англ. пат. 859492, 25/I 1961 г. Получение перхлорилфторида.
128. Англ. пат. 878904. Перхлораты щелочных металлов.
129. Англ. пат. 912953, 12/XII 1962 г. Процесс получения перхлората аммония.
130. Дополнение 74609 от 3/II 1961 г. к фр. пат. 1069040. Способ получения перхлорилфторида.
131. Фр. пат. 1261824, 19/V 1961 г. Способ получения водной хлорной кислоты.
132. Фр. пат. 1289722, 6/IV 1962 г. Процесс кристаллизации перхлоратов аммония и калия в виде округленных кристаллов, аппарат для процесса.
133. Канад. пат. 636568, 13/II 1962 г. Процесс извлечения перхлората натрия.
134. Канад. пат. 640131, 24/IV 1962 г. Производство хлоратов и перхлоратов.
135. Канад. пат. 642202, 5/VI 1962 г. Получение перхлората натрия.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алкил- и арилперхлораты 69, 82 сл., 156, 236 сл.
Алюминия перхлорат
анализ 126
получение и свойства 61, 62, 119
применение 182
Аминов перхлораты 82, 83, 85, 87, 156 сл., 182, 183, 228, 235
Аммиакаты перхлоратов
аммония 47
металлов 50, 51, 55, 56, 58, 63 сл., 70, 145
Аммония перхлораты
анализ 127, 129 сл.
биологическое действие
на животных 195
— растения 188
водные растворы с добавками
NH_4OH 255
$(NH_4)_2SO_4$ 254, 255
NaCl 47, 256
$NaClO_4$ 254
$NaClO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2SO_4 48
$NaHCO_3$ 257
Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ и $NaClO_4$ 259, 260
комплексы и смеси
с серой и песком 234
— $NaClO_4$ 51, 52
органические 82, 83
получение 111 сл., 151, 239, 262
применение 90
в анализах 145
— каталитических процессах 179
— пиротехнике 158
— ракетном топливе 48, 117, 162, 164 сл., 170
во взрывчатых веществах 151 сл., 227
свойства 43 сл., 112, 229, 230, 240, 249
техника безопасности 117, 239 сл.
Аммония перхлориламид 80
Анализ
перхлоратов 123 сл.
хлорной кислоты 122, 128, 129
Ангидрон см. Магния перхлорат
Аноды перхлоратных ванн 14 сл., 20, 93 сл., 99 сл., 103 сл., 178
Антипирина перхлорат 156
Арилметилперхлораты 84
Ацетилперхлорат 86

Бария перхлорат
аммиакаты и гидраты 55, 56, 58
анализ 126, 127
комплексы и смеси
с пиридином 57, 60
— серой и песком 234
— $NaClO_4$ 52, 59
основные соли 59, 61
получение и свойства 15, 54, 58, 119, 174, 239
применение 83, 90, 176, 179
техника безопасности 238 сл.
Безводная хлорная кислота
анализ 122, 128, 129
получение и свойства 23, 24, 37, 68, 91, 136, 208, 210 сл., 216
техника безопасности 211, 221
эфиры 85, 86, 237, 238
Бензидина перхлорат 156
Бензилперхлорат 69, 84
Бензоилперхлорат 86
Бензолдиазония перхлорат 84, 236
Бериллия перхлорат 54, 55, 181
Бигуанида перхлорат 156
Бромэтилтриметиламмония перхлорат 82

Ванадия перхлораты 70
Ванны перхлоратные 106, 107
аноды и катоды 14 сл., 20, 93 сл., 99 сл., 178
без диафрагм 19
Карлсона 14
Шумахера 99 сл.

Взрывчатые вещества на основе перхлоратов
неорганических 14, 15, 19, 117, 118, 151 сл., 196
органических 156, 157
техника безопасности 238 сл.
Винилтриметиламмония перхлорат 82
Висмута перхлорат 62, 63, 119, 209
Вязкость растворов
перхлоратов 50, 79
хлорной кислоты 28, 31 сл, 37 сл.

Гадолиния перхлорат 66
Галлия перхлорат 64
Гана реактив 128
Гексаантипирина перхлораты 66
Гексаоксиперхлорат меди 63
Гидразина перхлораты 76, 77, 157, 231, 232, 235, 238
Гидраты
перхлоратов
гидразина 76
металлов 50 сл., 54 сл., 59 сл., 114, 119, 174 сл.
нитрозила 77
хлорной кислоты 12, 19, 23, 25 сл., 30, 33, 37, 77, 78, 208, 210 сл., 223
Гидролиз перхлоратов 10, 79, 80, 87, 203
бериллия 181
железа 64
ртути 65
Гидронитрацидия перхлорат 13
Гуанидина перхлорат 86, 156, 235, 236

Диазония перхлораты 82, 84, 85
Диарилметилперхлораты 84
2,5-Диметилперхлорилбензол 81, 87
Диперхлораты 82, 228, 235
Диспрозия перхлорат 66
Дифенилкетона перхлорат 84
Дициандиамида перхлорат 156

Европия перхлорат 66

Железа перхлораты
анализ 126, 128
получение и свойства 61, 64, 65, 119
применение 144

Иода перхлорат 69
Иттербия перхлорат 66

Кадмия перхлорат 59 сл., 63, 126, 145
Калий
перхлориламиды 80, 81
хлорат
применение 78
свойства 11 сл
Калия перхлорат
анализ 122 сл., 133 сл
биологическое действие
на животных 190, 192, 194, 195, 197 сл., 202
— растения 186 сл
водные растворы с добавками
KCl 52, 251 сл.
KFB_4O_7 52
NaCl 253
$NaClO_4$ 249
получение 19, 93 сл., 107 сл., 261
применение
в каталитических процессах 54, 179
— пиротехнике 158
— производстве
стекла 183
$HClO_4$ 90
— ракетном топливе 52, 164 сл.,
во взрывчатых веществах 152, 154
свойства 43 сл., 50 сл., 228
растворимость 46, 52, 111, 126, 136, 247
чувствительность 233 сл.
техника безопасности 230, 238 сл.
Кальция перхлорат
анализ 127
получение и свойства 54 сл., 60, 61, 119, 234
применение 57, 179, 181
Карбазола перхлорат 84
Карбония перхлораты 82, 84, 85, 238
Катоды перхлоратных ванн 93 сл., 101 сл.
Кобальта перхлорат 59 сл., 63, 126, 128, 145
Ксантона перхлорат 84

Лантана перхлорат 66
Лаурилгриэтиламмония перхлорат 182
Лития перхлорат
аммиакаты и гидраты 50, 60, 119
анализ 126
водные растворы 47, 248
с добавками NaCl 258
получение и свойства 43, 44, 46, 47, 51, 69, 93, 119, 234
применение 144, 165, 169, 179

Магния перхлорат (ангидрон)
аммиакаты и гидраты 54 сл., 174 сл
анализ 127
комплексы и смеси
с пиридином 57, 60
— серой и песком 234
— эфирами 56
основные соли 61
получение и свойства 119, 144, 174 сл., 230, 231
применение 56 сл., 136, 144, 173, 179 сл
техника безопасности 238 сл.
Малахитового зеленого перхлорат 157
Марганца перхлорат
анализ 127
получение и свойства 59 сл., 65, 119
Меди перхлораты
анализ 126
получение и свойства 59 сл., 63, 64, 119, 144
Метилгидразина перхлорат 157
Метиленового голубого перхлорат 127
Метилового фиолетового перхлорат 157
Метилперхлорат 69, 85, 237

Натрия перхлорат
аммиакаты и гидраты 51, 52
анализ 124, 126
биологическое действие
на животных 191 сл., 197, 202
— растения 186, 190
водные растворы с добавками
$KClO_4$ 249
NH_4ClO_4 51, 52, 254
NH_4NO_3 51
$(NH_4)_2SO_4$, NH_4ClO_4 и Na_2SO_4 48
NaCl 51, 250
$NaNO_3$ 51
Na_2SO_4 251
Na_2SO_4, NH_4ClO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ 259, 260
получение 15, 19, 93 сл., 108, 261
применение 79, 86, 111 сл.
в анализах 144
— производстве $HClO_4$ 20, 91, 92
во взрывчатых веществах 152, 153
свойства 43 сл., 50 сл., 246
Натрия перхлорат
техника безопасности 238 сл.
Натрия хлорат 14, 15, 47, 109
Нафтазина перхлорат 84
α,β-Нафталиндиазония перхлораты 84, 237
Нафтиламинов перхлораты 156
Нейрина перхлорат 145
Неодима перхлорат 66
Никеля перхлорат 59 сл., 65, 77, 128, 231, 234
Нитрацидия перхлорат 13, 20
м-Нитробензолдиазония перхлорат 237
Нитрозила перхлорат 13, 20, 77, 145, 232, 233
Нитрона перхлорат 127
Нитрония перхлорат 13, 20, 77, 78, 232
3-Нитроперхлорилбензол 87

Окиси триметиламина перхлорат 236
Оксихлораты 12, 18
Оксиэтилтриметиламмония перхлорат 82
Оксония перхлораты
получение и свойства 13, 23, 26, 28, 82, 84, 85, 235
применение 158
Олова перхлорат 70

Палладия перхлорат 66
Пенета процесс получения $HClO_4$ 20, 92
Перхлоратные ванны см Ванны перхлоратные
Перхлораты
аминов см. Аминов перхлораты
аммиакаты см. Аммиакаты перхлоратов
анализ 123 сл
биологическое действие
на животных 190 сл
— растения 13, 186 сл.
гидраты см Гидраты перхлоратов
гидролиз см Гидролиз перхлоратов
месторождения 13, 19
металлов
редкоземельных 66
тяжелых 59 сл.
щелочных и щелочноземельных 43 сл., 49 сл., 98 сл., 133 сл.
механизмы образования 16, 17, 20, 21, 98

Перхлораты
неорганические 43 сл., 76 сл., 151 сл., 228 сл., 240
ониевые 84, 85
органические 82 сл., 235 сл.
кетонов 84, 85
красителей 127, 157
сложные эфиры 14, 19, 35, 69, 82, 85 сл., 237, 238
строение 26, 43, 60, 61, 63, 68, 77, 78, 80, 201
техника безопасности 117, 118, 207, 227, 230, 231, 233, 238 сл.
электролиз 59, 63, 79, 126, 128
Перхлориламиды 80, 232
3-Перхлорилацетанилид 87
Перхлорилбензолы 81, 86, 87
Перхлорилфторид
биологическое действие 197, 201 сл.
получение и свойства 13, 20, 78 сл., 86, 87
применение 145
Пиридина перхлорат 144, 157, 158, 235, 236
Плотность растворов
перхлоратов 80, 86
алюминия 61
аммония 49
гидразина 76
лития 50
меди 63
нитрозила 77
редкоземельных металлов 66
свинца 65
серебра 67, 69
хлорной кислоты 24, 28 сл., 37 сл., 68
Полисульфидов перхлораты 240
Празеодима перхлорат 66
Пропилендиаминов перхлораты 228
Пропилперхлорат 85, 237

Ракетное топливо
на основе перхлората лития 169
получение 166 сл.
скорость горения
состав 15, 16, 117, 118, 164, 165
Растворимость перхлоратов 80
аммония 44, 46, 47, 112, 246, 249, 254 сл., 259, 260
гидразина 76
железа 64
магния 55 сл.
меди 63
нитрона 123
Растворимость перхлоратов
нитрония 78
свинца 65
серебра 50, 59, 67 сл.
холина 200
щелочноземельных металлов 55, 57, 59, 137
щелочных металлов 10, 12, 44, 46, 50 сл., 137, 246 сл
Реактив
Гана 128
Фишера 129, 130
Цвиккера 123, 128
Родия перхлорат 66, 67
Ртути перхлораты
получение и свойства 60, 61, 65, 119
применение 136, 144, 178
Рубидия перхлорат 10, 43 сл., 123, 126

Самария перхлорат 66
Свинца перхлорат
анализ 126 сл.
получение и свойства 59, 61, 65, 119, 231, 234
применение 177, 178
Селена перхлорат 67
Серебра перхлорат
анализ 127
получение и свойства 50, 59, 67 сл., 82, 119, 231
применение 62, 68, 83 сл., 144
Стронция перхлорат
анализ 127
получение и свойства 54 сл., 60, 119, 181, 234
Сульфония перхлораты 182, 235
Сурьмы перхлорат 62

Таллия перхлорат 70
Температура плавления
гидратов хлорной кислоты 26
перхлоратов 78, 79, 87
алюминия 61, 62
аминов 83
гидразина 76
гуанидина 86
кетонов 85
меди 63
пиридина 236
таллия 70
фтора 81
холина 200
щелочных металлов 43, 49, 50

Теплота образования
перхлоратов 44, 79
гидразина 76
меди 63
нитрозила 77
селена и серебра 67
щелочноземельных металлов 54, 55
хлорной кислоты 24, 26, 28
Тетрафениларсония перхлорат 122
Тетрафенилфосфония перхлорат 83
Техника безопасности при работе
с перхлоратами 117, 118, 207, 227, 230, 231, 238 сл.
— хлоратами 240
— хлорной кислотой 91, 137, 138, 200, 207 сл., 222 сл.
Титана перхлорат 70
Толуидинов перхлораты 156
Толуолдиазония перхлораты 84, 236, 237
Триарилметилперхлораты 84
Три- и тетраалкиламмония перхлораты 82, 83
Тритолиламина перхлорат 236
Трихлорметилперхлорат 85, 237

Фенилендиаминов перхлораты 84, 156, 236
Фенилтриметиламмония перхлораты 83
Фишера реактив 129, 130
Фтора перхлорат
анализ 127
получение и свойства 13, 20, 81, 82, 232, 238
Фторония перхлорат 81
4-Фторперхлорилбензол 81, 87
Фуксина перхлорат 157

Хинокарбония перхлораты 85
Хинолина перхлорат 157
Хлораты
биологическое действие
на животных 190, 195, 197, 202
— растения 187 сл.
калия 11 сл., 78
натрия 14, 15, 47, 109
определение 132 сл.
получение 109, 110
применение 78, 91, 93 сл
свойства 9, 13, 16, 17, 93 сл., 103, 119
техника безопасности 240
электролиз 11, 14, 17, 93 сл., 107, 119
Хлориды
естественное окисление 93, 98
определение 124, 125, 130, 131, 133, 134
электролиз растворов 93, 95, 96
Хлорилоксифторид 78
Хлористая кислота 16, 17
Хлорная кислота
анализ 122, 128, 129
ангидрид 12, 19
безводная см. Безводная хлорная кислота
биологическое действие 195, 196, 199, 200, 208
водные растворы с добавками других кислот 36 сл.
неводных растворителей 40, 51
водные растворы с добавками $Cu(ClO_4)_2$ 63
NH_4ClO_4 49
гидраты 12, 19, 23, 25 сл., 30, 33, 37, 77, 78, 208, 210 сл., 223
комплексы и смеси 37, 216 сл., 235
с диоксаном 85
— кобальтом 20
— нитратами 51, 52
— уксусным ангидридом и уксусной кислотой 213 сл.
— фосфорной и селенистой кислотами 24
— целлюлозой 36
получение 11, 12, 18, 19, 90 сл., 97
применение
в анализах 10, 12, 136 сл.
— каталитических процессах 178 сл.
— производстве взрывчатых веществ и перхлоратов 81, 83, 84, 155, 156
— электрохимии 177, 178
растворитель 181, 182
свойства 23 сл., 207 сл
техника безопасности 91, 137, 138, 200, 207 сл., 221 сл
электролиз 178
эфиры 14, 19, 35, 69, 82, 85 сл., 237, 238
Хлорноватая кислота 9, 11, 12, 14, 17 сл., 90, 96
Хлорный ангидрид 12, 19
Холина перхлорат 145, 200, 201
Хрома перхлорат 63, 126

Цвиккера реактив 123, 128

Цезий
перхлорат 10, 43 сл, 126
перхлориламид 80
Целлюлозы перхлораты 166, 167
Церия перхлораты 66, 180
Цинка перхлорат
анализ 126
получение и свойства 59, 60, 61, 70, 119, 145
Цинхонина перхлорат 157

Шумахера ванна 99 сл

Электролиз
перхлоратов 59, 63, 79, 126, 128
хлоратов и хлоридов 11, 14, 17, 93 сл, 98 сл, 107, 119
хлорноватой кислоты 14
хлорной кислоты 178
Электролизеры см Ванны перхлоратные
Электропроводность растворов перхлоратов
алюминия и висмута 62
аминов 49, 83
редкоземельных металлов 66
серебра 68, 69
таллия и цинка 70
щелочноземельных металлов и магния 58, 59
щелочных металлов 47, 50 сл
хлорной кислоты 23 24, 30, 33 35 сл
Эрбия перхлорат 66
Этилендиамина перхлораты 82, 157, 228
Этилперхлорат 85, 208, 216, 228
Этилтриметиламмония перхлорат 82
Эфиры хлорной кислоты 14, 19, 35, 69, 82, 85 сл, 237, 238

И. Шумахер
Перхлораты Свойства, производство и применение. М. Госхимиздат, 1963 г
275 с УДК 661 492(022)
П-27

Редактор *М. Н. Ратманский*
Техн. редактор *В. В. Коган*

Подписано к печати 5/XI 1963 г. Бумага 60×90¹/₁₆
8,63 бум. л =17,25 печ. л. Уч изд. л 17,7 Зак 758
Тираж 2500 экз. Цена 1 р. 20 к

Типография Госхимиздата Москва, 88 Угрешская